



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

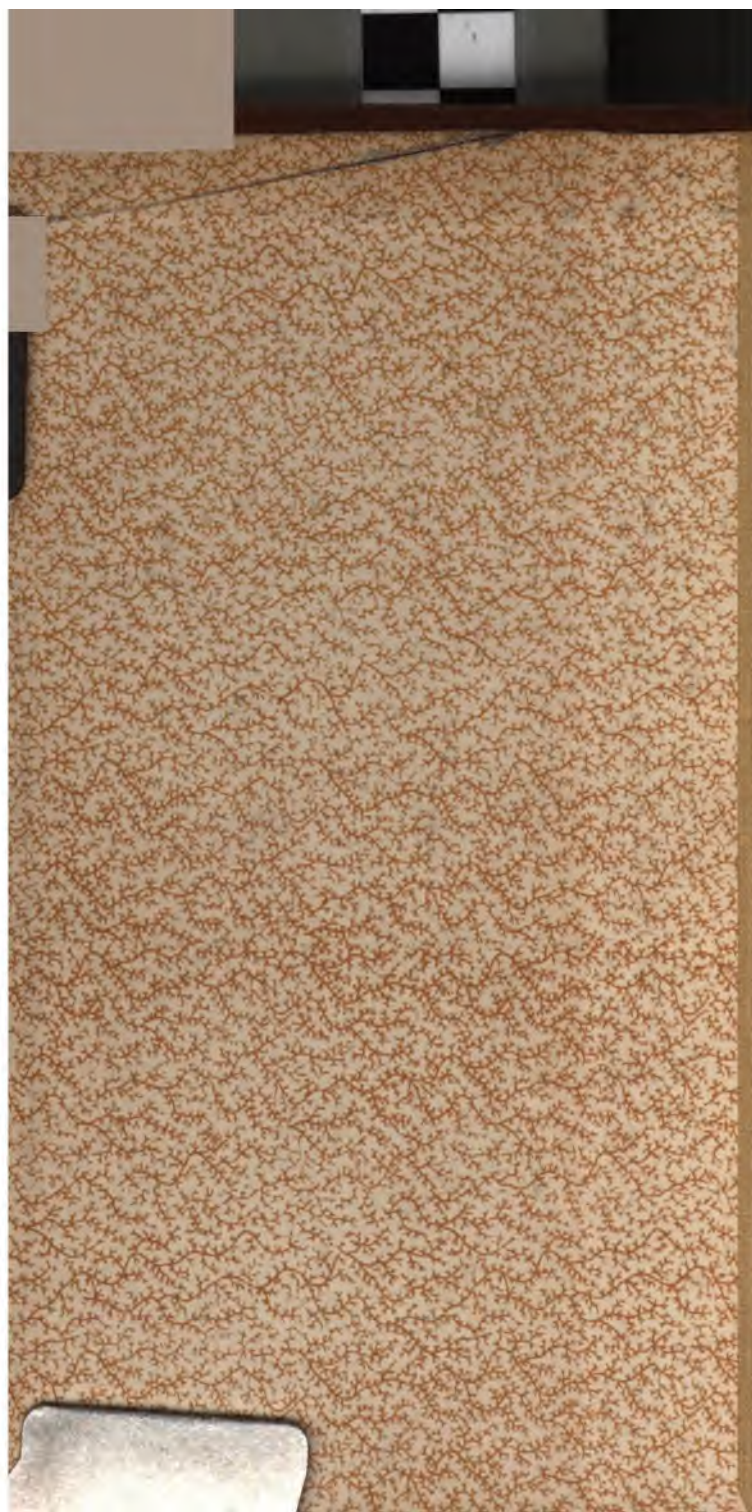
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



NYPL RESEARCH LIBRARIES



3 3433 06906681 3







2





**Jahres-Bericht**  
über die Leistungen  
der  
**CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.**  
Für  
**1866.**

Herausgegeben

von

**Johannes Rudolf Wagner,**

Dr. der Staatswirtschaft und der Philosophie, ordentl. öffentl. Professor der Technologie an der  
k. Universität Würzburg.

Zwölfter Jahrgang.

Mit 69 Holzschnitten.

---

**Leipzig**

Verlag von Otto Wigand.

1867.





# Inhaltsverzeichnis.

---

## I. Gruppe.

### Chemische Metallurgie.

- Magnesium 1. Darstellung nach Hoyer 1. nach Sonstadt 2. Eigenschaften des Magnesiums und dessen Benutzung zu Magnesiumlicht nach Frankland 3. Einwirkung von Magnesium auf Metalllösungen nach Roussin 6. nach Hartley 7. nach Commaille 8. Prüfung des Magnesiums nach Wanklyn und Chapman 9. Magnesiumlegierungen nach White 10.
- Indium 10. Vorkommen in Blende nach Schrötter 10. im Zinkofenrauche nach Böttger 11. Darstellung nach Winkler 11 u. 12. Verkauf von Indium 12.
- Aluminium 13. Kessel aus Aluminium 13. Aluminium-Magnesium und Aluminium-Calcium nach Woehler 14.
- Thallium 14. Einwirkung des Thalliums auf Metalllösungen nach Reid 14.
- Eisen 15. A. *Roheisenherzeugung* I. *Eisenerze, Probiren derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen.* Kohlenstoffbestimmung im Eisen und Stahl nach Weyl 15. nach Rinman 16. nach Richter 16. Vorkommen des Siliciums im Roheisen nach Phipson 16. nach Tosh 17. Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl nach Spiller 19. Blaufärbung der Hohofenschlacke nach Mène 20. Vorkommen von Nickel und Kobalt im Eisen nach Erdmann und Weiske 21. Zusammensetzung des Glühspans nach Beaujeu und Mène 21. II. *Schmelzvorrichtungen, Darstellung und Feinen von Roheisen.* Giessereieisen nach Bessemer 21. Separatorhohofen nach de Bergue 22. Feinen von Roheisen nach Nicklès 22. nach Mushet 23. Flammenofen für Stab- und Gusseisen nach Gaudin 23. Aus geschmolzenem Roheisen ausgeschiedene Substanz nach Muck 23. Winderhitzungsapparat nach Siemens 23. Entfernung des Phosphors aus Roheisen nach Wintzer 24. Reduktion und Kohlhung des Eisens im Hohofen nach Schimmelbusch 24. Cyanverbindungen

#### IV

- im Hohofen nach Fr. Smith 25. III. *Eigenschaften und Constitution des Roheisens*. Verminderung des Schwefelgehalts durch Mangan nach Bell 25. Aus geschmolzenem Roheisen entweichende Gase nach Cailletet 26. IV. *Veredelung von Eisengegenständen. Giesserei*. Kuppelofenbetrieb 27. Woodward's Kuppelofen nach Kappesser 31. Daelen, Feuerungsanlage beim Kuppelofenbetrieb nach R. Schmidt 32. Schmelzofen zum Emailiren von Eisenwaren nach Pütsch und Ziebarth 32. Darstellung dichter Metallgüsse nach Bell und Luthy 53. Aphorismen über Giessereibetrieb nach Dürre 33. Formerei in England nach Stentz 33. Härten von Gusseisen nach Jenkins 33. Weil's Verfahren des Verkupferns von Gusseisen nach Payen, Chevallier und Gaultier de Claubry 33. nach Bolley 35. Verkupfern und Versilbern von Eisen nach Nicolle 35. Verwerthung der Weissblechabfälle nach Fuchs 35.
- B. *Stabeisenerzeugung*. Directe Darstellung von Stabeisen (und Stahl) im Hohofen nach Cherot 37. Rotirender Puddelofen nach Menelaus 38. Ueberführen von altem Schmiedeeisen und Koksroheisen in Stabeisen nach Chatelain 40.
- C. *Stahlerzeugung*. I. *Bessemer's Verfahren*. Erfahrungen im Bessemern nach Tunner 40. nach André 43. nach Krieger 45. Spiess- oder Sparprobe nach Tunner 46. II. *Andere Methoden der Stahldarstellung*. Flammenofen für Gussstahl nach Liebermeister 46. Verbesserungen in der Gussstahlfabrikation nach Benzon 49. Umwandlung des Roheisens in Stahl nach Morgans 52. nach Galy-Cazalat 54. Ursache der Blasen im Gussstahl nach Caron 56. Stahlschmelzofen nach Siemens 60. Erzeugung von Gussstahl mit Gasen nach Bérard 60. Stickstoff im Stahl nach Stuart und Baker 60. Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Festigkeit des Stahls nach Vickers 61. Stahlcementation nach Scheuren 61. Monographie über Stahl nach Blondeau 61.
- Silber 62. Pattinsoniren mit und ohne Zwischenkrystalle nach Beermann 62. Pfannenamalgamation nach Küstel und Hofmann 64.
- Gold 65. Kent's Rösterverfahren für Gold- und Silbererze nach Arents 65. Natriumamalgamation nach Wurtz 66. Goldgewinnung bei der nassen Aufbereitung nach Honsell 66. Erkennung des Goldes in Legirungen nach Philipps 66. nach Thiel 67.
- Nickel und Kobalt 67. Gewinnung derselben aus Kiesen nach Wright 67.
- Kupfer 67. Hydropyrogenofen nach Chiado 67. Raffiniren des Kupfers im Bessemerofen 70. Rachtteofen zum Verschmelzen der Kupfererze nach Meyer 70. Röstofen nach Gerstenhöfer 70. Hydrometallurgische Kupfergewinnung 70. nach Henderson 70. nach Odernheimer 70. Schwefelsäurelaugerei für Schwarzkupfer in Fahlun 71. Rosottenkupfer nach Eschka 71. Zwischenprodukte und Edukte der Phönixhütte in Ungarn nach Kleinschmidt 72. Verbreitung des Kupfers nach Wicke 73. Phosphorkupfer 73. Ätzzüßigkeit für Kupfer nach Puscher 73.
- Kupfer- und andere Legirungen 74. Einwirkung der Mineralsäuren auf dieselben nach Crace-Calvert und Johnson 74. Wirkung des Seewassers auf Metalle und Legirungen nach denselben 76. nach Robinson 79. Abnahme der Temperatur bei der Bereitung gewisser Legirungen nach Phipson 79. Keltische Schmuckgegenstände nach E. Köpp 80. Antike Bronzen nach Church 80. Hartloth nach Kletzinsky 81. nach Icery 81. Lagermetall nach H. Wagner 81. Schwarzfärben von Messing nach Knäfl 83.

## V.

- Galvanotechnik 83. Leitendmachen der Formen nach Heeren 83. Entstehen und Fortschritte in der Galvanoplastik nach Bouilhet 84.
- Zink 84. Zinkofen nach Dähne 84. Farbentüberzug auf Zink auf chemischem Wege nach Böttger 85. Hochätzen des Zinkes nach Böttger 86. Versilberung und Vergoldung von Zink nach Ebermayer 88. Schwarzfärben von Zinkblech nach Knafl 88.
- Blei 89. Vorkommen von Gediegenblei nach Igelström 89. Blechschnitzel zum Zersetzen von Bleiglanz nach Everett 89. Rachtette's Ofen zum Ausbringen von Blei 89. Beschreibung englischer Bleihütten und Bleiwerke nach Lunge 90. Oxydation der Zinnbleilegirungen nach Crinsoz 91.
- Antimon 91. Analysen von Rohantimon nach Kleinschmidt 91.
- Titan 92. Darstellung von metallischem Titan in Birmingham 92.
- Platin 92. Platinplattirte Kupferschalen nach Sy und Wagner 92. Osmium im verarbeiteten Platin nach Wittstein 93. Barium im Platin nach Kraut 93. Reinigen des Platins nach Sonstadt 93.
- Quecksilber 94. Darstellung von Metallpulvern durch Amalgamation nach Fuchs 94. Natriumamalgamation nach Silliman und Wurtz 96. (Anwendung der Amalgame zum Zugutmachen der Gold- und Silbererze 97. zur Gewinnung der Metalle aus ihren Salzen 100. Anwendung der Amalgame zum Transport des Quecksilbers in fester Form 101.)
- Literatur* 102. Die Metalle und ihre Verarbeitung von Wagner 102. Metallurg. Probirkunst von B. Kerl 103. Die Formen der Walkunst von Mäurer 103. Mittheilungen aus der Zinkhütte von Schneider 103. Metallurgie de l'argent par de Ballion 103. Docimasia par Rivot 103. Handbook for Miners by Silversmith 103. Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik im Jahre 1864 von Kerpely 103.

## II. Gruppe.

### Chemische Fabrikindustrie.

(Soda und Schwefelsäure, Chlor, Jod etc.)

- Schwefel 104. Schwefelgewinnung in Sicilien nach Perazzi 104. Darstellung der Schwefelblumen in Radoboj nach Hauch 106. Nutzbarmachung der schwefligen Säure bei der Schwefelsäurefabrikation 106. (bei der Schwefelraffination 106. vom Rösten der Schwefelmetalle 107. durch Anwendung von Regenkammern 107. zu Sternenhütte bei Linz 107. zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde 108. durch Leiten in Schwefelbarium 108. durch Absorbirenlösen von Schwefelnatrium 108. durch Anwendung des Gerstenhöfer'schen Röst-, Terrassen- oder Schütt-ofens 108.) Beschreibung dieses Ofens nach Bode 108. Verbreitung desselben in Belgien und England 113. Anwendung des Chlors zur Condensation salpetrigsaurer Dämpfe nach Large 113. Entfernung der Dämpfe bei der Concentration der Schwefelsäure nach Godin 114. Vorgang bei der Schwefelsäurebildung nach R. Weber 114.



## VI

- Schwefelkohlenstoff 124. Lösungsvermögen desselben nach Gore 124. Schädlichkeit der Schwefelkohlenstoffdämpfe nach Cloez 124. nach E. F. Richter 124. Schwefelkohlenstoff zum Töden der Motten etc. nach Varrentrapp 125.
- Sodafabrikation 125. Directe Sodadarstellung aus Kochsalz nach Weldon 125. Sodafabrikation aus Glaubersalz nach Hunter 126. mittelst Flusssäure nach Weldon 127. Darstellung von Fluornatrium nach Weldon 131. Oxydiren der Rohsodalauge mittelst Luft nach Hargreaves 131. Fabrikation von Glaubersalz und Salzsäure in England nach E. Kopp 133. Theorie der Sodabildung nach J. Kolb 136. (Es entsteht kein Oxydsulfuret 138. Einfluss der Mengenverhältnisse der Mischung 139. Einfluss der Unreinheit der Materialien 146. Einfluss der Art der Kohle 147. Theorie der Sodabildung 149.) Einwirkung der Luft auf die Rohsoda während des Zerfallens nach J. Kolb 150. Wirkung des Wassers auf die Rohsoda beim Auslaugen nach J. Kolb 156. (Einfluss der Menge des Wassers 156. der Dauer der Digestion 158. der Temperaturerhöhung 159. Löslichkeit des Schwefelcalciums 161. Schlussfolgerungen 163.) Analyse eines Sodarückstandes nach Petersen 164. Zusammensetzung der Rohsoda nach Pelouze 166. nach W. Hofmann 169. Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Eisenmonosulfuret nach E. Kopp 170. nach Maumené 170.
- Salpetersäure 171. Spec. Gewicht derselben nach J. Kolb 171. Grade nach Baumé nach Kolb 172.
- Chlor und Salzsäure 174. Condensation der Salzsäure nach E. Kopp 174. Regenerirung von Mangansuperoxyd aus Chlorrückständen nach Hofmann 178. Chlormagnesia nach Jokisch 179.
- Brom 179. Verfahren der Bromgewinnung nach Leisler 179. nach Moride 181. Brom aus dem Todten Meere nach Lartet 181.
- Jod 181. Jodkalium nach Pettenkofer 181. Gewinnung von Jod nach Moride 181. Preissteigerung des Jods 183.
- Phosphor 183. Weisser Phosphor nach Baudrimont 183. Feine Zertheilung des Phosphors nach Schiff 184. Reine Phosphorsäure nach Pettenkofer 185. Phosphorsaures Natron nach Boblique 186. Fabrikation des Kalksuperphosphats nach Stromeyer 187. Phosphorit von Diez in Nassau nach Petersen 190. Navassaguano (Navassaphosphat) 190.
- Kohlensäure 191. Darstellung derselben nach Kayser 191. nach Bourdillat 193.
- Sauerstoff 194. Darstellung auf dialytischem Wege nach Graham 194. Fleitmann-Böttger's Verfahren der Darstellung aus Chlorkalk und Kobaltsuperoxyd nach Varrentrapp 194. nach Arlett 196. nach Stolba 196. Sauerstoffdarstellung aus kobaltsauren Salzen und Chlor nach Winkler 196. aus Kupferoxychlorid nach Mallet 199. aus Chlor und Wasserdampf nach Tellier 199. aus der Luft durch Chromate etc. nach Maréchal und Tessié du Motay 199. Wasserstoffsuperoxyd nach Hoffmann 199. nach Baudrimont 200. nach Schönbein 200. nach Weltzien 200.
- Graphit 200. Reinigen desselben nach Winkler 200. nach Schlöföel 200. Vorkommen des Graphits in Böhmen, Niederösterreich und Sibirien 200.
- Literatur:* Regesten der Sodafabrikation von Wagner 201.

## III. Gruppe.

## Chemische Präparate.

*α) Anorganische.*

- Ammoniak und Ammoniaksalze 202. Kohlensaures Ammoniak aus Barytcarbonat und Salmiak nach Kunheim 202. Fabrikation von kohlen-saurem Ammoniak in England nach Bell 202. Kohlensaures Ammoniak als Nebenprodukt der Boraxfabrikation nach Lunge 205. Ammoniakmagazinirung durch Chlorcalcium nach Knab 205. Ammoniakgaskraftmaschine nach Waeyenberch 206.
- Kochsalz 206. Beschreibung von Stassfurts Steinsalzbergwerk nach Reichardt 206. Salinenbetrieb in Hallein und Hall nach v. Hauer und Horinek 206. von Schönebeck nach v. Albert 206. Analyse des Ostseewassers nach Sass 206. Beschreibung der Salt Company of Onondaga nach Goessmann 207. Aufhebung des Salzmonopols 207. Formation des Speise- und Lecksalzes nach Preissig 207.
- Kalisalze 210. Fabrikation von Chlorkalium aus Carnallit nach Fuchs und Stromeyer 210. Produktion in Stassfurt nach Michels 215. Fabrik-mässige Darstellung von reiner Potasche in Lancashire nach Lunge 215. Aetzkali aus Chlorkalium nach Lunge 216. Kainit nach Rammelsberg 218. Schönit nach Reichardt 219. Carnallit von Maman in Persien nach Goebel und Fritzsche 219. Neues Verfahren der Potaschefabrikation nach Hunter 219. Prüfung der Potasche auf Natron nach Graeger 219.
- Salpeter 222. Darstellung desselben aus Natronsalpeter und Chlorkalium nach Cordurié 222. aus Natronsalpeter und Chlorbarium oder Schwefelbarium nach Cordurié 222. Salpeter als Nebenprodukt der Blei-weissfabrikation nach Delafield 223. Darstellung von Conversionsalpeter in England nach Lunge 223. aus Natronsalpeter und Aetzkali nach Lunge 225. aus Natronsalpeter und Chlorkalium (neben Salzsäure) in den Vereinigten Staaten nach Scherpf 227. Salpetergewinnung aus Wollschweiss nach Bailly und Havrez 228. Reinigung des Chilisalpeters nach Lyte 228. Darstellung grosser Salpeterkrystalle nach Stinde 228. Eigenthümliches Salz aus der Salpetermutterlauge nach Nöllner 229. Statistische Notizen über die Salpeterfabrikation nach Joulin 231. Salpetrigsaure Alkalien (Nitrite) nach Warrington 232. nach Fresenius 232. nach Stahl Schmidt 233. nach Erdmann 233.
- Schiesspulver und Aehnliches 233. Zusatz von Barytsalpeter zum Pulver nach Darapsky 233. Neues Pulver nach Neumeyer 233. nach Ehrhardt 234. nach Nisser 234. nach Schäffer und Budenberg 234. Explosive Substanz nach Knafl 235. Haloxylin nach Fehleisen 235. Lesimple's explosive Masse 236. nach Vohl 236. Pharaoschlängen nach Brimmeyr 236. Griechisches Feuer und Lustfeuerwerkerei nach de Parville 237. *Boulengé's Chronograph* nach Kuhn 237. *Gale's*



### VIII

- Mittel, Pulver unexplosiv zu machen, nach Abel 237. Verhalten explosiver Körper im luftverdünnten Raume 238. (Versuche mit Pulver 240. mit weissem Pulver von Augendre 240. mit Schultze's Pulver 241. mit Knallsilber und Knallquecksilber 241.) Carlier's Feuerlöschapparat oder Extincteur 242.
- Blutlaugensalz 243. Doppelverbindung desselben mit Kali- und Natronsalpeter nach Martius 243. Cyankalium nach Knaffl 244. Schwefelcyan-  
kalium nach Babcock 245. nach Clasen 245. Schwefelcyanammon  
nach Braun 245. Lösliches Berlinerblau als Injectionsfarbe nach  
Brücke 245.
- Borsäure und borsäure Salze 246. Darstellung von Borax nach Lunge 247.  
(aus Borsäure 248. aus Boronatrocalcit 248.) Analyse des Boronatro-  
calcits nach Lunge 251.
- Barytpräparate 251. Barythydrat nach Stahlschmidt 251. Chlorbarium  
nach Godin 252. Magnesiagehalt der Barytsalze nach Reuling 252.
- Alaun und Aluminate 252. Bauxit oder Wocheinith nach Wedding 252.  
Darstellung von Thonerde aus Thon nach Dullo 253. Entwässerung  
des Alauns nach Kraut 255. Einwirkung von Alaun und Kochsalz  
nach Knapp 256. nach Wagner 256. Alaunproben nach Metz-  
ger 257.
- Eisenpräparate 261. Eisenbeize nach Mène 261. Dichte der Lösungen von  
Eisenvitriol nach Gerlach 262.
- Manganpräparate 263. Uebermangansaures Natron 263.
- Zinkpräparate 264. Zinkweissdarstellung nach Germain 265. auf nassem  
Wege 264. Reduktion mit Zinkstaub nach Stahlschmidt 265. Dichte  
der Lösungen von Zinkvitriol nach Gerlach 267.
- Bleipräparate 268. Bleiweissfabrikation von Walker, Perkers u. Co. nach  
Lunge 268. Verfahren der Bleiweissfabrikation nach Spence 269. nach  
Delafield 270. Fabrikation von Mennige nach Lunge 270.
- Kupferpräparate 271. Chromsaures Kupfer nach Stinde 271. nach Bolley  
272. Dichte der Lösungen von Kupfervitriol nach Gerlach 272.
- Chrompräparate 273. Grünes Chromoxyd nach Dietrich 273. Chromoxyd-  
präparate für die Färberei nach Chaudet 274.
- Kobaltfarben 274. Kobaltblau, -grün und -braun nach Calvet 274.
- Uranpräparate 274. Bestimmung des Urans in seinen Erzen nach Patera  
274. Urangelbfabrikation nach Wysocky 275.
- Quecksilberpräparate 276. Verbindung des Schwefelquecksilbers mit Schwe-  
felkalium nach Schneider 276.
- Silberpräparate 277. Verhalten des Jodsilbers im Lichte nach Reissig 277.  
Bestimmung von Silberoxyd nach Classen 283.

#### *β) Organisch-chemische Präparate.*

- Citronensäure 285. nach Perret 286. nach Row 287.
- Ameisensäure 287. nach Jodin 287. Ameisensaures Aethyloxyd nach  
Stinde 288.
- Harnsäure 290. aus Peruguano nach Löwe 290.
- Jodäthyl 292. nach Personne 292. nach Reimann 293.



Schiessbaumwolle 294. nach Abel 294. Melland's Schiesspapier nach Darapsky 296.

Nitroglycerin (Sprengöl, Nitroleum) 297. nach Nobel 297. nach Seely 297. Anwendung desselben nach E. Kopp 298. nach List 298. nach Feichtinger 299. nach Dittmar 299.

Seife 299. Darstellung derselben nach Jünemann 299. Thonerdesoife 300. Glycerinseife, flüssige, nach Heeren 300. nach dem niederösterreichischen Gewerbeverein 303. Maschine zum Pressen der Seife nach Beyer 303.

Parfümerie 305. Fruchtsenzen nach Kletzinsky 305. Farbstoff (Azulen) in den ätherischen Oelen nach Piesse 306. Fabrikation ätherischer Oele im Herault 307. Verfälschung des Bittermandelöls mit Nitrobenzol nach Dragendorff 307. nach Wagner 307.

*Literatur:* Lehrbuch der technischen Chemie von Schubert 307. Handwörterbuch der technischen Chemie von Böttger und Graeger 308.

#### IV. Gruppe.

### Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

#### A. Glasfabrikation.

Chromaventurin nach Wächter 309. Thalliumglas nach Lamy 310. Ursache des Anlaufens und Blindwerdens des Glases nach v. Fraunhofer 311. Verbesserung beim Köhlen des Tafelglases nach Dillinger und Armengaud 311. Glasschmelzöfen nach Schinz 311. Kritik der Siemens'schen Öfen nach Schinz 318. Ursache der Färbung des Glases nach Splittgerber 318. Mattätzen von Glas nach Tessié du Mothay und Maréchal 320. Glastafeln mit Krystallisationen nach Böttger 321. Glasversilberung nach Lea 321. Platinspiegel nach Creswell und Tavernier 321.

#### B. Keramik.

Maschine zum Ausschneiden und Formen des Thonteiges nach Cochran 325. Abschneidevorrichtung der Hertel'schen Ziegelmaschine nach Schmidt 325. Handziegelpresse nach Jäger 325. Braunkohlenasche zum Ziegelthon nach Schmelzer 325. Steinzeugfabrikation in England nach Ziegler 325. Brennöfen nach Laubmann 325. Verarbeitung des feuerfesten Thones in Stourbridge nach Lunge 327. Nutzen der Controluhren in der Ziegelei und Töpferei nach Ziegler 332. Gepresste Kohlenziegel (Briquettes) 334. Herstellung einer bleifreien Glasur für Töpferwaren 335. Altägyptische Ziegel nach Unger 335. Feuerfeste Ziegel nach Vigan u. Co. 335. Kalkziegel nach Bernhardt 336. Festigkeit der Münchener Maschinenziegel nach Bauernfeind 336. Magnesiatiegel nach Caron 336. Spinelltiegel nach Gaudin 337. Graphit-

tiegel nach Gautier 337. Quarzziegel oder Dinasteine nach Khern 337. Email nach Miller 341. Schmelzfarben von Lacroix nach Salvétat 342. Glanzgold 344.

### C. Gyps und Mörtel.

Entwässerung des Gypses nach Zeidler 346. Gypscement nach de Wylde 353. Romancement nach Leube 353. Puzzuolanerde nach Poirel 354. Hydraul. Magnesiacement nach Deville 355. Verwendung der Mergelkalke zu Häring in Tyrol zu hydraul. Mörtel 357.

*Literatur:* Praxis der Hohlglasfabrikation von O. Schür 370. Handbuch der mechan. Technologie von K. Karmarsch 370.

## V. Gruppe.

### Technologie der Nahrungsstoffe.

Getreide, Mehl und Stärke 371. Getreidedarre nach Sievers 371. Mühlsteinschärpen nach Newton 371. Verschiedenheit der Asche in den einzelnen Bestandtheilen der Kartoffel nach A. Vogel 371. Abfallwasser der Weizenstärkefabriken nach Vohl 373.

Brotbereitung 373. Knetmaschine nach Lenoir 373. Heisswasserheizung für Backöfen nach de Marval 375. Brotvergiftung nach Vohl 375.

Zucker 376. a) *Statistisches und Volkswirtschaftliches*. Rübenzuckerfabrikation im Zollverein 376. b) *Rübenzuckerfabrikation*. Saftgewinnung aus Rüben nach de Massy 376. Diffusionserscheinungen (Dialyse) bei der Saftgewinnung nach Scheibler 377. Saftgehalt der Rüben nach Stammer 380. Organ. Bestandtheile des Saftes nach Scheibler 382. Zuckergewinnung nach Leplay 385. Erzeugung von Kohlensäure nach Sebor 385. Verwendung des Paraffins in den Vacuumpfannen nach Sostmann 385. Heizröhren für Vacuumpfannen nach Beanes und Finzel 385. Filterpressen nach Mankowski 386. nach Walkhoff 387. Aussüssen der Kohlenfilter nach Stammer 387. Berechnung der Wirksamkeit der Pressen aus dem Zuckergehalte der Presslinge nach Stammer 389. Ausnutzung des Scheideschlammes nach Stammer 389. Verhalten der Metalloxyde zu Zuckerkalk nach Bodenbender 389. Verschliessen der Formöffnungen nach Niccol 389. Formenwaschmaschine nach Schaeffer und Budenberg 390. Zuckergewinnung aus Melasse nach Walkhoff 391. nach Scheibler 393. Klärung der Zuckerlösung vor dem Polarisiren nach Scheibler 393. Zuckerbestimmung durch Polarisation nach Andres 395. nach Stammer 395. c) *Rohrzucker etc.* Zuckerfabrikation auf Cuba nach Goessmann 395. Zuckeranalysen nach Kleinschmidt 395. Insecten im Rohzucker nach Cameron 398. Reaktion auf Traubenzucker nach Braun 399. nach Nicklès 400. Zuckercouleur nach Assmuss 401. *Literatur:* Jahresbericht der Zuckerfabrikation von Scheibler und Stammer 402. *Essai des sucres* par Monier 403. Untersuchung der Zuckerarten von Mandelblüh 403. d) *Knochenkohle*. Brennofen von Gits et du Rieux 403.



- Vorrichtung zum Entleeren der Kühlröhren nach E. Langen 404. Knochenkohlanderre nach Walkhoff 407. Entkalkung der Knochenkohle in Westindien nach Frühling 408. Bestimmung des Gypses in der Knochenkohle nach Heidenpriem 409.
- Gährungsgewerbe 410. A. *Gährung im Allgemeinen*. Natur der Hefe nach Lermer 410. nach Béchamp 417. nach Hallier 417. Verhinderung der Gährung durch Benzol nach Nauyn 418. B. *Weinbereitung* 418. Malagawein nach Stein 418. Aufbewahrung von Wein nach Fuchs 421. Conservation des Weines nach de Vergnette-Lamotte 422. Conservation des Liqueurweines nach Marès 422. Weinerwärmungsfrage nach Pasteur und Quesneville 422. Oesterreich. Wein nach Brücke 422. Weinbereitung in Russland nach Witt 422. Sitz des Farbstoffes in den blauen Trauben nach Prillieux 422. Trester und Kerne als Pferdefutter nach Marès und Bouscaren 422. Reifen des Weines nach Béchamp 423. Obstmost nach Rieckher 423. Gährung des Kern- und Steinobstes nach Boussingault 423. Untersuchung der Pulke nach Boussingault 424. Menge der Weinsäure im Weisswein nach Jokisch 424. Ausscheidung von traubensaurem Kali aus Rothwein nach Phipson 425. *Literatur*: Etudes sur le vin par Pasteur 426. L'art de faire le vin par Ladrey 427. L'analyse des vins par Robinet 427. C. *Bierbereitung*. Wurzelkeime der Gerste nach Lermer 427. Malzdarre von Kaden und Wittig nach Habich 435. Einfluss des Hopfens auf die unorgan. Bestandtheile der Würze und Würzegehalt des gekochten Hopfens nach Lermer 437. Aschenanalyse des Kühlgelägers nach Lermer 442. Gläserne Gährgefässe nach Sedlmayr 443. Bierstein nach Lermer 447. 448. Milch- und Essigsäuregehalt des Bieres nach Vogel 449. Fällung des Bieres durch Eisenchlorid nach Lermer 450. Untersuchung Münchener Biere nach Lermer 451. Bieruntersuchung nach F. Schubert 459. Gefrorenes Bier nach Lermer 459. Fortschritte in der Bierbrauerei nach Siemens 459. (Malzbereitung, Darren, Würzegewinnung, Maischmaschinen.) Calculation für eine Brauerei nach Brentano 462. D. *Spiritusbereitung*. Alkohol aus Holz nach Varrentrapp 467. Destillation von Maische nach Breidenstein 467. Einmaisch- und Kühlapparat nach Hampel 469. Unterscheidung von Kartoffelspiritus und Getreidespiritus 469. Spiritusmessapparat nach Cox und Murphy 470. Verbindungen des Weingeistes mit Wasser nach Mendelejeff 472. Aräometer mit gleichgradiger Skala nach Gerlach 473. E. *Essigbereitung*. Holzessigfabrikation in England nach Lunge 477. Darstellung von Essigsäure und essigsauren Salzen mit Hülfe von Baryt nach Richter 478. Conservation des Essigs durch Wärme nach Saintpierre 479. Propion- und Buttersäure im Holzessig nach Anderson 480. Spec. Gewicht der Essigsäure nach Oudemans 480.
- Conserviren des Fleisches 481. mit Paraffin nach Redwood 481. mit Kohlensäure nach Shaler 481. Ermittlung des Verlustes an Nahrungstoffen beim Einlegen des Fleisches in Essig nach Vogel 482. Liebig's Fleischextract 482. Liebig's Suppe nach Kletzinsky 483. Conservation von Rindfleisch in Uruguay 483. Fleisch von gesundem und kranken Schlachtvieh nach Letheby 483. Fäulniswidrige Eigenschaft verschiedener Salze nach Pienkowsky 483.
- Milch und Käse 484. Fettgehalt der Milch nach Vogel 485. Conservation der Milch nach Williamson 486. *Literatur*: Milchprüfung von Goppelsröder 486. von Feser 486. Industrie fromagère par Morière 486.

Fette Oele 486. Process Deiss 486. Oelgewinnung mit Schwefelkohlenstoff nach Heyl 487. nach Richter 489. nach Grüneberg 491. Oelgewinnung mit Canadol nach Vohl 492. mit Petroleumbenzin nach Hirzel 493. Raffiniren des Rüböles nach Richter 494. Conditionsfähigkeit des Rüböles 495. Erkennung der Reinheit des Mandelöles nach Nicklès 495. Bestimmung der Oelmengen nach Münch 496.

Technologie des Wassers 497. *a) Anwendung des Wassers.* Analyse des gewerbl. Wassers nach Miller 497. nach Heintz 497. nach J. Löwe 497. nach Kubel 497. Kesselstein nach Varrentrapp 497. nach Seward und Smith 514. nach Hewitt 515. Hallogenin nach Fiermann und Graeger 515. nach Lugand und Bassère 515. nach Haas 515. nach Reichardt 516. nach Haber 516. nach Colson 516. Einfluss des Fettgehaltes der Speisewässer auf die Kesselsteinbildung nach R. Weber 516. Reinigen des Wassers nach Bird 516. Künstliche Mineralwässer nach Graeger 517. *β) Beschaffung des Wassers zum Gebrauche.* Bleierne Leitungsröhren nach Stalman 519. Aufbewahrung des Wassers in verzinktem und reinem Eisenblech nach Roux 520. *γ) Kälte- und Eiszeugung.* Eismaschinen nach Wegler 522. *δ) Desinfection und gewerbliche Hygiene.* Desinfection nach v. Pettenkofer 522. Uebermangansaure Alkalien nach C. A. M. 523. nach v. Pettenkofer 527. Desinfectionsmittel nach Wiederhold 527. nach Fuchs 527. nach Ritter 527. nach Letheby 527. nach Ilisch 528. Desinfection der Luft nach Clemens 528. nach Fitzgerald 528. nach Pelouze 528. — Ventilation 528.

## VI. Gruppe.

### Technologie der Gespinnstfasern.

Flachs und Baumwolle 529. Nachweis von Baumwolle in Leinen nach Böttger 529. Flachsvorbereitungsmaschinen nach Greenwood 530. nach Dickson 531.

Wolle 530. Unterscheidung von Wolle und Baumwolle nach Liebermann 530. Schafwollschweiss nach Chevreul 531. Wollschweissapparat nach Donisthorpe 531.

Seide 532. Nachweis von Wolle in Seide mit Natronplumbat 532. nach Barreswil 532. Seidenraupe nach Péligot 532. Krankheit der Seidenraupen 533. Japanes. Seidenraupe nach Kestner 533. Seidenspinnmaschinen und Abhaspeln der Cocons nach Smerczek 533. Produktion an Rohseide 533.

Färberei 533. *a) Farbstoffe und Farbmaterialien* 533. Theerfarbstoffe:

*a) Roh- und Zwischenprodukte.* Fabrikation von Anilin nach Brimmeyr 533. Theerfarbenfabrikation nach Coupier 535. nach Rosenstiel 538. Wiedergewinnung des Arsens aus den Rückständen nach Randu u. Co. 541. nach Sopp 541. nach Tabourin und Lemaire 542. *b) Anilinroth.* Darstellung von Fuchsin nach Brimmeyr 542. (Gewinnung von arsen-saurem Natron 545.) Rothe Farbstoffe aus Toluidin und Xylidin nach Coupier 550. nach Holliday 550. Anilinroth nach Chevalier 550. Cerise nach Geigy 550. Lösen der Anilinfarben nach Gaudit und Sou-



- chon 551. c) *Anilinviolett*. Violette Theerfarben nach Poirier und Chap-  
pat 551. nach Lauth 552. nach Alfraise 552. nach Wanklyn 552. d) *Ani-  
linblau*. Blau und violette Theerfarben nach Schad 552. nach Dance 553.  
nach Guétat 553. In Wasser lösliches Anilinblau nach Jacobsen 553.  
Darstellung von Anilinblau nach Nicholson 554. Theorie der Bildung  
des Anilinblau nach Kopp 555. e) *Anilingelb*. Gelber Farbstoff aus  
Aepfelrestertheer nach Tissandier 555. Anilingelb nach Jäger 556.  
Chrysogen nach Fritsche 556. f) *Anilinbraun*. Phenylbraun nach  
Kletzensky 558. Anilinbraun nach Wise 559. g) *Anilinschwarz*. Dar-  
stellung nach Dullo 559. nach Lauth 562. nach Balard 563. nach Ro-  
senstiel 563. Anilingrau nach Depouilly 568. h) *Naphthylfarben*.  
Salpetrige Säure und Naphthylamin nach Chapman 568. Reines Naph-  
thalin nach Muth 571. i) *Farbstoffe aus Carbonsäure*. Rosolsäure  
nach Caro 571. nach E. Schmidt 574. Prüfung der Pikrinsäure nach  
Casthelaz 574. nach Moyret 575. k) *Untersuchung zur Kenntniss der  
Theerfarben*. Hydrocyan-Anilin nach Müller 575. Reaktionen der  
Rosanilin- und Rosatoluidinsalze nach Roussille 576. l) *Prüfung und  
Anwendung des Anilinöles und der Theerfarben*. nach Dullo 577. nach  
Reimann 577. m) *Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck*.  
Färben von Leinen- und Baumwollgeweben nach Böttger 578. mit Ani-  
linschwarz nach Lightfoot 579. mit wasserlöslichem Anilinblau nach  
Lachmann und Breuning 580. Enlevagendruck mit Anilinfarben nach  
Dangevillé und Gautin 581. Drucken mit Anilingrün nach Sevoz 582.  
n) *Patentstreitigkeiten und Processe in Bezug auf Anilinfarben*. Process  
Renard-Fuchsine contra Raffard 582. Simpson und Consorten contra  
Holliday 582. o) *Literatur* von Orlandini 583. von Kekulé 583. von  
Hirzel 583. von Reimann 583. von Ferraud 583. von Jordan 583. —  
Vegetabilische und animalische Farbstoffe 584. Krappfarbstoffe nach  
Bolley 584. Darstellung von Garancin nach Dollfuss-Mieg u. Co. 584.  
von Alizarin nach Joss 585. nach Pernod 586. Reduktion von Indig  
nach Schunck 587. Gelber Farbstoff im Indig nach Crinsoz 587. Dar-  
stellung des Isatins nach Gericke 587. Morindin und Morindon nach  
Stein 588. Gelbbeeren nach Kopp 588.
- 3) *Färberei und Zeugdruck*. Zuckerkalk als Lösungsmittel für chromsaures  
Bleioxyd nach Mors 588. nach Schaeffer 588. Schwarzfärben von  
Seide nach Neuhaus 588. mit Eisenbeize nach Mène 589. Zinkküpe  
nach Stahlschmidt 590. Indiggehalt des Küpensatzes nach Leuchs 590.  
Chrompräparate für den Zeugdruck nach Chaudet 592. Kuhkothsurro-  
gate nach Dollfuss 593. nach Charles 594. Blüthalbumin nach Richter  
594. nach Kunheim 597. Conserviren desselben mit chloresaurem Am-  
moniak nach Schaeffer 597. mit arsensaurem Natron nach Koechlin  
597. Albuminsurrogat (Lucin) nach Rosenstiel 597. nach Schaeffer  
598. Reinigungsverfahren des arabischen Gummi nach Picciotto 599.  
*Literatur*: Schützenberger, *Traité des matières colorantes* 599.
- 7) *Bleicherei*. Bleichapparate nach Malmedie 600. nach Scharf 601. Cen-  
trifugaltrockenmaschine nach Langenard 601. Kaltbleichen mit über-  
mangansaurem Natron nach du Mothay und Rousseau 601. Chlor-  
magnesia zum Bleichen nach Jokisch 602.
- Finte 603. Anilintinte nach Fuchs 603. nach Jacobsen 603.
- Papierfabrikation 604. Erkennungsmittel von Holzstoff nach Wiesner 604.  
Papier aus Holzstoff nach Varrentrapp 604. Trocknen des Holzstoffs  
nach Seume 604. Lockerung des Papiers durch Krystallbildung nach  
Doré und Vogel 605. Steinpappfabrikation nach Barth 606. Maschine



- methode von Mège-Mouriès nach Fr. Knapp 656. nach Perutz 657. Verseifbarkeit des Stearins, Palmitins und Oleins nach Bolley und Jökösch 658. Bleichen des Palmöls nach Engelhardt 659. Fettwachs (Adipocire) aus Talg nach Jünemann 660.
- Wachs 660. Prüfung desselben auf Paraffin nach Liès-Bodart 661. nach Payen 662. Bleichen des Waxes nach Schmidt 663.
- Petroleum 663. Vorkommen in Galizien, Krain, Kaukasus, Jujuy, Hannover, Italien und Nordamerika 664. Vorkommen des Erdöles und Erdwaxes in Galizien nach Müller 664. nach Kleinschmidt 667. Gasometer zum Magazinieren von Petroleum nach Bisard und Laburre 667. Dichten von Petroleumfässern nach Hirzel 670. Ursprung des Petroleums nach Berthelot 670. Flüchtigste Antheile des Petroleums nach Ronalds 670. nach Schorlemmer 671. Rhigolen nach Bigelow 671. Apparat zur Prüfung des Petroleums nach Urbain und Salleron 671. nach Kuckla 673. nach Hager 674. Verfälschung des Petroleums 674. Geruchlosmachen des Petroleums nach Green 675. mit Chlorkalk oder Natronplumbat 676. Schwefelkohlenstoff im Petroleum nach Hager 676. Gefahrloses Abziehen des Petroleums nach Kuckla 677. Petroleum gegen Ameisen nach Wittstein 677. Petroleumgas nach Hirzel 677.
- Paraffin- und Solarölindustrie 677. Young's Paraffinölfabrik nach Lunge 677. Destillationsapparat nach Dougan 682. Umwandlung von Schwerölen in Leuchtöle nach Young 684. Flüssiger Leuchtstoff nach Baudin 684. Giftige Wirkung des Rohparaffinöles nach Macadam 684. Paraffin aus Aepfeltrestertheer nach Tissandier 684. Untersuchung der Kohlen auf ihre Ausbeute an Theer nach Attfield 684. Reinigen des Paraffins nach Soames 688. Giessen von Paraffinkerzen nach Perutz 689. Schwarze Paraffinkerzen 689. Anwendung des Paraffins in der Rübenzuckerfabrikation 690. zum Schutze eiserner Theile 690. zu Krystallisationsversuchen nach Stolba 690.
- Lampen 690. Ligoilnelampe nach Schafhäütl 690. Neue Lampenkonstruktionen nach Speakman 691. nach Irving 691. nach Möller 691. nach Buchner 693. Sicherheitslampe nach Boschan, Bindtner und Caffou 693. nach Geigenmüller und Lintner 694. nach Leseure 695. Lampendochte aus Filz nach Hirzel 695. — Magnesiumlicht 695. Taschenmagnesiumlampe 696. — Elektrisches Licht (Kohlenlicht) 696.
- Gasbeleuchtung 696. Kreosotgas nach Ramdohr 697. Petroleumgasapparat nach Hirzel 699. Leuchtgas neben Paraffinöl nach Macadam 700. Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen nach Riaton 701. aus Braunkohlen nach Kohlmann 701. Ueberführung von Luft in Leuchtgas nach Marcus 702. nach Pond, Richardson und Morse 703. Gasuhr nach Scholte 705. Glycerin zum Füllen der Gasuhren nach Kümmel 706. Prüfen und Aichen der Gasuhren in Paris 706. Reguliren des Gasdruckes nach Giroud 706. Auffinden undichter Stellen nach Philippon 706. Sparbrenner nach Stölzel 706. Patentgasbrenner nach Brönnner 708. nach Küp 708. nach Büchner und Kohlrausch 708. Verminderung der Hitze bei der Gasbeleuchtung 708. Gehalt von Leuchtgas an Luft nach Thompson 709. Styrolen im Theeröl nach Berthelot 709. Kohlenwasserstoffe im Theeröl nach Warren 709. Prüfung der Carbonsäure nach Crookes 710. nach Parisel 710.
- Photometrie 710. Prüfung der Helligkeit der Gasflammen nach Leblanc 710. Tangentenphotometer nach Bothe 711. Mechanisches Aequivalent des Lichtes nach Thomson und Farmer 712.



*b) Brennmaterialien und Heizung.*

- Torf 713. Aufbereitung und Verkohlung des Torfes in England 713. Heizeffect des Kugeltorfes nach Lintner 716.
- Fossile Kohle 717. Böhmisches Plattenkohle nach Marx 717. Fossile Brennstoffe und ihre unterscheidenden Kennzeichen nach H. Fleck 718. Verwitterung der Steinkohlen nach Reder 722. Vermehrung des Gewichtes der Kohlen durch Regen nach Reder 723. Kohlenreichthum Englands und seine Dauer nach Jevons 723. *Literatur*: Zincken, Die Braunkohle und ihre Verwendung 726.
- Petroleum als Heizmaterial 726. nach Jackson und Watkins 727. nach Adams 727.
- Feuerungen 727. Verbrennungsprocess nach C. Schinz 727. Erzeugung hoher Temperatur nach Perrot 728. nach Schlösing 729. Verwendung der Sonnenwärme zu Heizzwecken nach Jeannel 730. Feuerungssystem nach Daelen 730. Rauchverzehrende Feuerung nach Thierry 733. nach v. Posch 733. nach Delaye 733. Gasfeuerung nach Kernerstein 733. Siemens' Regenerativofen nach Pütsch 734. Roste aus feuerfestem Thon nach Longridge und Mash 735. Kohlenverbrauch bei Dampfkesselfeuerungen nach Thomson 735. Kohlenstoffverlust im Rauche 736. Rauchfrage nach Crace-Calvert 736. nach Smith 737. nach Spence 737. Kesselfeuerung mit Theer 737. Wasserofen nach Clüter 737. Luftheizung mit Caloriferes 739. Heizung mit Wasserdampf nach Varrentrapp 741. Einfluss des Windes auf den Zug in den Schornsteinen nach Buff 741. nach Grashof 746. Pyrometrie nach Schinz 746. nach Becquerel 746.
- Zündrequisiten 746. Ueberziehen der Hölzchen mit Schwefel nach Gaillard 746. Giftfreie Zündhölzer nach Forster 747. Entwicklung der Zündholzindustrie in Hessen und Moldenhauer's Verdienste nach Thiel 747.

## I. Gruppe.

# Chemische Metallurgie.

## Magnesium.<sup>1)</sup>

Ueber das Magnesium, seine Darstellung, seine Eigenschaften und seine Anwendung (namentlich zu Beleuchtungszwecken) sind im Laufe des Jahres 1866 zahlreiche Abhandlungen und Notizen veröffentlicht worden, die im Nachstehenden auszugsweise wiedergegeben seien. Wir beginnen mit E. Hoyer's<sup>2)</sup> Mittheilungen über die Darstellung des Magnesiums. Nach ihm — dem es wohl unbekannt geblieben war, dass E. Reichardt u. A.<sup>3)</sup> den geschmolzenen Carnallit zur Magnesiumgewinnung in Vorschlag brachten — löst man 42 Thle. kohlensaure Magnesia in Salzsäure, fügt 74,6 Thle. Chlorkalium hinzu, dampft in einer Porcellanschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Austreibung des Wassers bis zum Rothglühen, wobei die Masse wasserfrei wird, schmilzt und ein Doppelsalz bildet, welches 12 Thle. Magnesium, 39 Thle. Kalium und 11 Thle. Chlor enthält. Das Doppelsalz wird, nachdem es auf eine kalte Eisenplatte ausgegossen, noch heiss in Stücke gebrochen und diese vollständig trocken aufbewahrt worden, mit 23 Thln. Natrium in abwechselnden Lagen in einem Eisentiegel geschichtet, dieser mit einem Eisendeckel möglichst dicht verschlossen und in einem Windofen, wie er zum Messingschmelzen gebraucht wird, in dunkle Rothgluth versetzt, wobei die Reaktion beginnt und die Hitze dann rasch zur hellen Rothgluth steigt. Man nimmt dann den Tiegel rasch aus dem Ofen und erhält das Magnesium in groben Körnern und feinem Mehlstaub. Schlacke sondert man durch Abschlagen und Auswässern von dem Metalle, trocknet dieses bei ge-

1) Jahresbericht 1863 p. 6; 1864 p. 20; 1865 p. 1.

2) E. Hoyer, Mittheil. des Hannov. Gewerbe-Vereins 1865 p. 222; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 272.

3) Jahresbericht 1865 p. 2.

linder Hitze und entfernt das adhärende Natrium durch Schmelzen unter einer Decke von reinem Chlormagnesium oder durch Destillation des Magnesiums in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Farbe des so erhaltenen glänzenden Metalles liegt zwischen der des Silbers und Zinkes; dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas spröde, lässt sich aber etwas unter Rothglühhitze hämmern, schmilzt in voller Rothgluth und verflüchtigt sich wie Zink. Der Glanz bleibt in trockner Luft völlig, in feuchter Atmosphäre überzieht sich das Metall schnell mit einer Oxydhaut. Verbrennender Magnesiumdraht erzeugt ein sehr intensives Licht; ein 0,297 Mm. dicker Draht strahlt ein Licht aus, welches dem von 74 Stearinkerzen (5 auf 1 Pfd.) gleichkommt, in Sauerstoff verbrannt, sogar auf 120 steigt. Während die sichtbare Wirkung des Magnesiumlichtes in hohem Grade brillant ist, so ist seine chemische und photographische Wirkung noch weit intensiver. Trocknes Chlorsilber wird z. B., vom Magnesiumlichte bestrahlt, nach wenigen Sekunden dunkelblau und ein Gemisch von Chlorgas und Wasserstoff explodirt schnell in der Nähe eines brennenden Magnesiumdrahtes. Man darf den Draht beim Verbrennen nicht mit den Fingern berühren, weil sonst die entstehende Oxydhaut hinderlich ist. Mittelst feinen Sandpapiers schafft man dieselbe weg. In der Fabrik von J. Solomon (22 *Red Lion Square, London*) kostet 1 Unze Magnesiumdraht 4 Thlr., also 1 Grm. 4,1 Sgr. Preisverhältniss zwischen Draht und Stearinkerzen 3:2. — Eine der grössten Schwierigkeiten bei der Fabrikation des Magnesiums bestand bisher darin, die Kalkerde, die in der Natur stets mit der Magnesia zusammen vorkommt, von der Magnesia zu trennen. Geschieht diese Trennung unvollkommen, so stört das Calcium die Reindarstellung des Magnesiums und wirkt nachtheilig auf die guten Eigenschaften desselben. Sonstadt<sup>1)</sup> hat nun gefunden, dass wolframsaures Natron die Trennung beider Körper vollkommen bewirkt. Zu dem Zweck setzt man zur Lösung beider Salze etwas Ammoniak und dann wolframsaures Natron, und erwärmt, ohne zu kochen. Nach einigen Stunden scheidet sich dann die wolframsaure Kalkerde aus, in Form dichter, schwerer Massen. Diese wird abfiltrirt und aus der Lösung die Magnesia entweder direct als phosphorsaure Magnesia gefällt, oder, da aus dieser die Wolframsäure sehr schwer auszuwaschen ist, es wird zuerst die überschüssig zugesetzte Wolframsäure durch Kochen mit Salzsäure gefällt und dann erst aus der abfiltrirten Lösung die Magnesia durch phosphorsaures Natron. Der Photograph Brothers in Manchester hat gefunden, dass der photographische Effect des Magnesiumlichtes in genauem Verhältniss steht zum Gewicht des verbrannten Metalls. Die Zeit, welche zur Aufnahme

1) Polyt. Centralbl. 1866 p. 72.



eines Gegenstandes bei diesem Lichte nöthig ist, hängt deshalb von der Dicke des Drahtes und der Anzahl der Drähte, die verbrannt werden, ab; es kann z. B. diese Zeit um die Hälfte verkürzt werden, wenn man das Gewicht des per Secunde verbrennenden Drahtes verdoppelt.

E. Frankland <sup>1)</sup> giebt über die Eigenschaften des Magnesiums und dessen Benutzung zu Magnesiumlicht folgende bemerkenswerthe Notizen. Die wesentlichste Eigenschaft des Magnesiums ist bekanntlich die Leichtigkeit, womit es verbrennt, und die Erscheinungen, welche während der Verbrennung stattfinden, sind im höchsten Grade interessant für gewisse technische Anwendungen. Wenn Magnesium in Form eines dünnen Drahtes rothglühend gemacht wird, fängt es an der Luft Feuer und brennt mit einer blendenden bläulich-weißen Flamme. Es kann an einer Kerzen- oder Spiritusflamme mit Leichtigkeit entzündet werden, aber die Verbrennung wird leicht durch das Herabfallen des brennenden Dochtendes unterbrochen, wenn man nicht das unverbrannte Ende immer wieder in die Flamme vorschiebt, so dass es sich dort von Neuem entzünden kann. Der Draht brennt am besten, wenn er um etwa  $45^{\circ}$  abwärts geneigt gehalten wird. Die Bedingungen einer ununterbrochenen Verbrennung sind bekanntlich durch die Anfertigung für diesen Zweck besonders construirter Lampen erfüllt. Wenn man das Magnesiumlicht mit dem Prisma untersucht, so findet man alle Farben darin; es ist also wie das elektrische Licht, das Gas- und Kerzenlicht, aber verschieden vom Sonnenlicht und Way's Quecksilberlicht <sup>2)</sup>, es giebt ein beständiges Spectrum. Es findet ein Uebergewicht der Strahlen an dem zumeist brechenden Ende des Spectrums statt, welche dem Magnesiumlicht eine etwas bläuliche Färbung giebt, doch ist diese Färbung für allgemeine Beleuchtungszwecke nicht störend. Das constante Spectrum des Lichtes beweist, dass es geeignet ist, alle Farben der Objecte, die es beleuchtet, zu zeigen, obgleich wegen des Uebergewichts der blauen Strahlen einige Farben etwas modificirt erscheinen. Gelb wird leuchtender, blau und grün verstärkt, roth erscheint etwas violett. Diese Veränderungen fallen indess weniger auf, als die Veränderungen, welche das Gas- oder Kerzenlicht erzeugt, und man kann mit vollem Recht behaupten, dass, was die Qualität betrifft, sich das Magnesiumlicht für die allgemeinen Zwecke der Beleuchtung vollständig eignet. Von sehr grosser Bedeutung für die Zukunft des Magnesiumlichtes sind seine Intensität und seine Kosten. Beide, die sichtbare und die chemische Intensität dieses

1) E. Frankland, *Bullet. de la société chim.* 1865 I p. 391; *Polyt. Centralbl.* 1865 p. 1491.

2) Jahresbericht 1860 p. 582.

Lichtes, sind von Bunsen und Roscoe untersucht worden, und es hat sich ergeben, dass ein brennender Magnesiumdraht von kaum  $\frac{1}{100}$  Zoll Durchmesser ein Licht ausstrahlt gleich 74 Stearinkerzen, 5 auf 1 Pfd. Ein solches Licht consumirt fast genau 3 Fuss Draht per Minute, also 1800 Fuss oder  $2\frac{1}{2}$  Unzen in 10 Stunden. In der gleichen Zeit würden 74 Kerzen 20 Pfd. Stearin verbrennen. Gleiches Licht würde durch 16,6 Pfd. Spermacetkerzen oder durch 404 Kubikfuss Zwölfkerzengas erzeugt werden. Gegenwärtig kostet die Unze Magnesiumdraht 7 Thlr. 3 Sgr. oder 12 fl. 24 kr. südd. W.; nimmt man den Preis der Stearinkerzen zu 1 Sh. und den Preis des Gases zu 4 Sh. 6 P. per 1000 Kubikfuss, so kosten bei gleicher Leuchtkraft

	Pfd.	St.	Sh.	P.
$2\frac{1}{2}$ Unzen Magnesiumdraht	2	12	6	
20 Pfd. Stearinkerzen	1	—	—	
404 Kubikfuss Steinkohlengas	—	1	9	$\frac{1}{3}$

Diese Kostenzusammenstellung ist für das Magnesiumlicht sehr ungünstig. Es ist aber wol ins Auge zu fassen, dass die Darstellung des Magnesiums ein durchaus neuer Process ist, und dass die Fragen, ob und auf welche Art es sich billig darstellen lässt, kaum noch hinreichend geprüft worden sind, während die Fabrikation der beiden anderen Beleuchtungsmaterialien durch die Erfahrungen eines halben Jahrhunderts zu einer solchen Ausbildung gelangt ist, dass sich eine gleiche Reduktion der Gestehungskosten, wie etwa beim Magnesium anzunehmen sein dürfte, hier kaum mehr erwarten lässt. Gegenwärtig wird der Preis des Magnesiums wesentlich durch die Kosten des Reduktionsmaterials, des Natriums, bedingt, welches gegenwärtig zu 10 Sh. per Pfund verkauft wird, während seine wirklichen Gestehungskosten wahrscheinlich nur etwa 4 Sh. 6 P. betragen. Wenn man die Fabrikation des Natriums mit der des Phosphors sowol betreffs des Materials als des Processes näher vergleicht, so erscheint es wahrscheinlich, dass das erstere bei entsprechendem Absatz zu dem gleichen Preise hergestellt werden kann, wie das letztere, d. h. dass man das Natrium noch mit Vortheil zu 2 Sh. 9 P. per Pfund verkaufen kann. Für die Darstellung von 1 Pfd. Magnesium braucht man gegenwärtig wenigstens 1 Pfd.  $1\frac{2}{3}$  Unzen Natrium, in der grossen Praxis wird man für dasselbe Quantum Magnesium kaum weniger als  $2\frac{1}{2}$  Pfd. Natrium brauchen. Das Rohmaterial für 1 Pfd. Magnesium darf nicht mehr als 2 Sh. kosten, man hat also bei dem muthmaasslich möglichen Preise von 2 Sh. 9 P. für 1 Pfd. Natrium die Materialkosten für 1 Pfd. Magnesium.

Erz . . . . .	2 Sh.	—	P.
$2\frac{1}{2}$ Pfd. Natrium à 2 Sh. 9 P.	6	n	$10\frac{1}{2}$ n
	8 Sh.	$10\frac{1}{2}$	P.



Die weiteren Kosten an Arbeitslöhnen, Heizmaterial, Abnutzung u. s. w. sind gegenwärtig schwer zu schätzen, doch dürften sie wol kaum niedriger sein als die Materialkosten. Wir können daher annehmen, dass bei der äussersten Verbesserung in der Darstellung des Natriums und bei einer sehr bedeutenden Nachfrage sich der Marktpreis des Magnesiums vielleicht auf 2 Sh. per Unze stellen wird. Dadurch würde sich dann der obige Preis des Magnesiumlichtes von 2 Pfd. St. 12 Sh. 6 P. auf 5 Sh. reduciren. Selbst unter diesen Umständen würde es, obgleich billiger als Kerzenlicht, doch noch dreimal theurer als Gaslicht bleiben. Ganz anders freilich würde sich das Verhältniss dann stellen, wenn man das Natrium ganz entbehren und Magnesium etwa in ähnlicher Weise wie Zink mittels Holzkohle aus dem Erz darzustellen lernen würde. Dann liesse sich das Metall wahrscheinlich zu einem Preise von 8 P. verkaufen, und dadurch würde das Magnesiumlicht nicht mehr den vierten Theil vom Gaslicht kosten. Bis jetzt ist dieser letzte Reduktionsprocess freilich noch nicht eigentlich gelungen, aber die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen den Eigenschaften der beiden genannten Metalle besteht, lässt vermuthen, dass der Process doch möglich ist. Dieser Umstand würde eine Revolution im ganzen Beleuchtungswesen herbeiführen, gewiss ebenso bedeutend, wie jene Umwälzung, die bei der Einführung des Gaslichtes stattfand. Noch in anderer Beziehung empfiehlt sich das Magnesiumlicht zur Beleuchtung, das ist wegen der ausserordentlich geringen Wärme, die es im Vergleich zu seiner Leuchtkraft erzeugt. Es ist schon das Gas weit vortheilhafter als die Kerzen, indem es bei gleicher Leuchtkraft kaum die Hälfte der durch Kerzen erzeugten Hitze giebt. Aber Magnesium übertrifft das Gas bei Weitem, der Heizeffect des Magnesiums ist bei gleicher Leuchtkraft 265 mal kleiner als der des Gases. Beim Brennen von Kerzen und Gas nimmt nur der geringste Theil der erzeugten Hitze die Form von Luft an, daher die unbequeme Temperatur in brillant erleuchteten Räumen; beim Magnesiumlicht fällt daher dieser Uebelstand fast ganz weg, es wird wenigstens die Hitze auf  $\frac{1}{265}$  des gegenwärtigen Betrages reducirt. Auch in Rücksicht auf die Natur und die Produkte der Verbrennung besitzt das Magnesium einige Vorzüge vor Gas und Kerzen, sie werden übrigens wieder aufgewogen, und vielleicht mehr als dies durch andere Nachtheile. Gas und Kerzen erzeugen bei ihrer Verbrennung Wasserdampf und Kohlensäure; diese Produkte mischen sich mit der Luft und machen sie nicht allein feucht, sondern verderben sie auch bis zu einem gewissen Grade, wenn nicht für gehörige Ventilation gesorgt wird. Magnesium entwickelt kein Gas und keinen Wasserdampf bei der Verbrennung, sein einziges Produkt ist festes Magnesiumoxyd, aber unglücklicher Weise wird davon eine grosse Menge als unendlich feines weisses Pulver oder Staub abgeworfen,

welches die Luft des Raumes durchdringt und sie bald unerträglich macht.

Roussin<sup>1)</sup> studirte die Einwirkungen von Magnesium auf Metalllösungen. Wie bekannt, ist die Fällung eines Metalls aus einer Salzlösung durch ein anscheinend leichter oxydirbares Metall sehr unsicher und widerspricht öfters der Theorie. Ob nun secundäre Reactionen, die Gegenwart von Wasser, die Art der Säure oder die Leitungsfähigkeit der Lösung eine Reaction complicirt machen, die an sich so einfach scheint, so ist doch so viel gewiss, dass verschiedene Metalle aus ihren Lösungen durch andere Metalle nicht in metallischem Zustand gefällt werden können, so Kobalt, Nickel, Eisen, Zink, Mangan, Chrom u. s. w. Die Erfahrung hat nun dem Verf. gezeigt, dass Magnesium einige dieser Metalle metallisch ausfällt. Werden schwach saure Lösungen von Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen, Zinksalzen, Kobaltoxydul- und Nickeloxydulsalzen in Berührung mit reinem Magnesium gebracht, so werden die Metalle dieser Lösungen unter Wasserstoffentwicklung metallisch gefällt. Ausgewaschen, getrocknet und comprimirt besitzen alle diese Metalle hohen Metallglanz und lösen sich vollständig in Säuren. Eisen, Kobalt und Nickel, so dargestellt, sind stark magnetisch; Zink nimmt die Form einer schwammigen Masse an, die unter dem geringsten Drucke glänzend wird. Magnesium fällt auch Silber, Gold, Platin, Wismuth, Zinn, Quecksilber, Kupfer, Blei, Kadmium und Thallium; Aluminium dagegen wird aus seinen Salzlösungen nicht metallisch gefällt. Chrom- und Mangansalze bilden bei Berührung mit Magnesiumplatten Niederschläge, welche die Eigenschaften der Oxyde dieser Metalle haben. Arsen und Antimon werden aus ihren sauren Lösungen durch Magnesium nicht gefällt, sie verbinden sich mit dem bei der Reaction entstehenden Wasserstoffe und entweichen in Form von Arsen- und Antimonwasserstoff. Magnesium zersetzt sehr leicht Wasser; in einer sehr schwachen Lösung von Kochsalz, Salmiak, einigen Säuren u. s. w. wird es unter bedeutender Wasserstoffentwicklung oxydirt. — Diese Eigenschaften liessen hoffen, dass man, wenn man das Zink in galvanischen Batterien durch Magnesium ersetze, eine grosse elektromotorische Kraft erhalten werde, und diese Erwartung wurde durch directe Versuche bestätigt, sodass Magnesium, falls es je billig genug wird, jedenfalls das beste Mittel zur Erzeugung von Electricität sein wird. Wegen seiner vollständigen Unschädlichkeit und seiner Fähigkeit, alle Metalle zu fällen, welche zu Vergiftungen absichtlich verwendet werden oder solche zufällig ver-

1) Roussin, Journ. de pharm. (4) III p. 413; Bullet. de la société chim. 1866 p. 93; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 576; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 345.



ursachen, empfiehlt der Verf. das Magnesium auch als das geeignetste Mittel zur Nachweisung giftiger Metalle bei toxikologischen Untersuchungen. Man könnte dabei fürchten, dass der Siliciumwasserstoff, der sich aus siliciumhaltendem Magnesium bei Berührung mit Säuren entwickelt und bei Dunkelrothglut wie Arsen- und Antimonwasserstoff unter Zurücklassung eines dunkelbraunen Niederschlags zersetzt wird, zu Irrthümern Veranlassung geben könnte. Das Magnesium, wie es jetzt dargestellt wird, giebt aber im Marsh'schen Apparat keinen fremden Niederschlag, Verf. erhielt mit Magnesiumband niemals weder Ringe noch Flecke; der Wasserstoff, den es entwickelt, erschien stets auffallend rein und geruchlos und gab eine kaum sichtbare Flamme. Der Niederschlag, der sich in der rothglühenden Röhre bei Durchgang von Siliciumwasserstoff haltendem Wasserstoff bildet, ist aber auch von Arsen- und Antimonflecken leicht zu unterscheiden, denn die beiden letzteren verschwinden sofort bei Berührung mit einem Tropfen Salpetersäure oder Königswasser und der Arsenfleck verschwindet sofort bei Berührung mit der verdünnten Lösung eines unterchlorigsauren Salzes, was Alles bei den Siliciumflecken nicht der Fall ist.

Im Anschluss an vorstehend beschriebene Versuche Roussin's publicirt W. N. Hartley <sup>1)</sup> seine vor einiger Zeit angestellten Beobachtungen über das Verhalten des Magnesiums, welche die des Genannten in der Hauptsache bestätigen. Es zersetzt nämlich danach Magnesium vollständig reines kaltes Wasser langsam, entwickelt aber rascher Wasserstoff aus Salzlösungen, namentlich wenn etwas Platinchlorid zugesetzt worden ist. In einer verdünnten Lösung dieses Salzes ist die Gasentwicklung, wahrscheinlich in Folge einer elektrolytischen Wirkung zwischen dem gefällten Platin und dem Magnesium, sehr thätig. Eine solche Erscheinung tritt bekanntlich auch in anderen Fällen ein, so wenn Kupfervitriol in einen Marsh'schen Apparat gebracht oder Chlorplatin bei der Wasserstoffentwicklung aus Zinn und Salzsäure zugesetzt wird. Aus Lösungen von phosphorsaurem Ammoniak, den salpetersauren Salzen und Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, übermangansaurem Kali und Wasserstoffsuperoxyd wird kein Wasserstoff entwickelt; die letzteren beiden Körper wirken wahrscheinlich oxydirend auf das Magnesium ein. Unter den salpetersauren Salzen macht das Ammoniaksalz eine Ausnahme, da aus ihm Wasserstoff ebenso rasch wie aus anderen Salzen entwickelt wird. Nach einigen Angaben soll Magnesium auf starke Salzsäure geworfen sich entzünden; aber auch bei Anwendung möglichst starker Säure, warm oder kalt, bemerkte der Verf. nur eine sehr heftige Was-

1) W. N. Hartley, *Chemical News* 1866 No. 350 p. 73; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 364.

serstoffentwicklung. Die meisten Metalle werden durch Magnesium aus ihren Lösungen gefällt, jedoch gelang dem Verf. die Fällung von Eisen nicht; das Magnesium wurde allerdings schwarz, wahrscheinlich in Folge eines Niederschlages von metallischem Eisen, der Niederschlag verschwand aber wieder, sobald das Magnesium aufgelöst war. Mit Kobalt erhielt er keine befriedigenden Resultate. Die Fällung von Eisen versuchte er in der Hoffnung, dass dieselbe auf eine gute Methode der Trennung der Phosphorsäure von Eisen und Thonerde führen werde. Er beabsichtigte zu der angesäuerten Lösung etwas Magnesium zuzusetzen, den Eisenniederschlag abzufiltriren, Weinsäure, Chlorammonium und Ammoniak zuzusetzen und den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia abzufiltriren. — Magnesium ist dem Zinke bei einigen analytischen Operationen vorzuziehen, so beim Fällen des Kupfers in einem Platingefäß und bei der Reduktion von Eisenoxyd zu Oxydul, da es stets rein ist und zu seiner völligen Lösung so wenig Säure bedarf. — Magnesium lässt sich wie Zink amalgamiren, wenn man es in einer Flasche schüttelt, die Quecksilber und darüber eine Schicht von verdünnter Schwefelsäure enthält. Dieses Amalgam zersetzt heftig Wasser; Verf. verwendete es statt Natriumamalgam, um Wasserstoff *in statu nascendi* auf eine organische Substanz einwirken zu lassen. Bei der Untersuchung auf Salpetersäure mittelst Kochen der Lösung mit Kadmium, Zusetzen von Säure und Prüfung mit Jodkalium und Stärketeig lässt sich Magnesium vortheilhaft verwenden; eine Abänderung dieser Methode ist aber als die beste Probe auf salpetersaure Salze, z. B. in Trinkwassern, zu empfehlen. Bringt man eine kleine Batterie aus einem Stück Magnesiumband und Platinblech in sehr schwach angesäuertes Wasser, ohne dass die Verbindungsstelle des Magnesiums und Platins eingetaucht wird, so lässt sich die Gegenwart der Salpetersäure durch deren Umwandlung in salpetrige Säure und entsprechender Färbung von Ozonpapier beim Eintauchen in die angesäuerte Flüssigkeit erkennen. Bei sehr geringen Spuren von Salpetersäure muss die Wirkung langsam mehrere Stunden lang vor sich gehen und die Flüssigkeit neutral sein. Der Verf. fand, dass Eisenvitriol und Schwefelsäure bei Flüssigkeiten, die  $\frac{1}{16000}$  eines salpetersauren Salzes enthielten, keine zuverlässigen Resultate mehr ergaben, während mit Ozonpapier bei einem Gehalt von  $\frac{1}{35000}$  noch deutliche Angaben erhalten wurden. Auch Commaille<sup>1)</sup> beschäftigte sich eingehend mit dem nämlichen Gegenstande. Er fand, dass das Magnesium nicht alle Metalle fälle, so z. B. nicht das Aluminium. Wenn aber Fällung stattfindet, so ist dieselbe constant mit Entwicke-

1) Commaille, Compt. rend. LIII p. 556; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 257; Monit. scient. 1866 p. 937.



lung von Wasserstoffgas begleitet, und falls die Lösung neutral ist, bleibt ein Theil des gefällten Metalls im Zustande von Oxyd zurück. Oft setzt sich auch eine gewisse Menge von freier Magnesia ab. Commaile bespricht sodann die Einwirkung des Magnesiums auf 17 verschiedene Metalllösungen und stellt die Frage auf, woher es komme, dass nicht einfach Substitution des aufgelösten Metalls durch Magnesium ohne Wasserzersetzung stattfindet, wie es z. B. der Fall ist, wenn man eine Eisenklinge in Kupfervitriollösung taucht. Der Verf. sucht die Ursache in der grossen elektromotorischen Kraft des Magnesiums. Versuche haben gezeigt, dass das Magnesium in der Säule das Wasser besser zersetzt als jedes andere Element. — Nach einer andern Notiz<sup>1)</sup> giebt das Magnesium als positives Element mit Silber als negativem Element combinirt, ohne Beihülfe von Säure und bei Anwendung von Wasser Batterien, welche dreimal so stark sind, als die aus Zink und Kupfer zusammengesetzten.

Nach den Versuchen von J. H. Wanklyn und E. T. Chapman<sup>2)</sup> kann man aus dem Wasserstoffvolumen (nach dem von Fr. Schulze<sup>3)</sup> für die Aluminiumprüfung angegebenen Principe), welches Magnesium mit verdünnter Säure giebt, das Magnesium auf seine Reinheit prüfen. Gegen die Halogene ist Magnesium indifferent. Bei gewöhnlicher Temperatur ist eine Lösung von Jod in Alkohol oder Aether von nur geringer Einwirkung, und selbst bei 100° wird eine Lösung von Jod in Jodmethyl nur sehr wenig durch Magnesium entfärbt. Magnesium kann ferner in Brom eingetaucht, ohne verändert zu werden, und ebenso wenig wird es sofort angegriffen, wenn man es in Chlorgas bringt. Erhitzt man Magnesium mit Quecksilber bis nahe zu dem Kochpunkte des letztern, so findet unter heftiger Reaktion eine Amalgamation statt. Ein solches Amalgam von nur 1 Thl. Magnesium mit 200 Thln. Quecksilber wird sofort an der Luft matt und schwillt auf, mit Wasser befeuchtet wird es sehr heiss und zersetzt dasselbe ebenso heftig, wie ein Natriumamalgam, das dasselbe Verhältniss von Natrium gegen Quecksilber oder auch sogar noch zweimal so viel Natrium enthält.

W. White<sup>4)</sup> giebt über die Magnesiumlegirungen (und einige Eigenschaften des Magnesiumlichtes<sup>5)</sup>) einige Notizen. Es macht

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 286.

2) J. H. Wanklyn und E. T. Chapman, Journ. of the Chemical Society (2) IV p. 141; Journ. f. prakt. Chemie XCVIII p. 237; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 229; Zeitschrift für Chemie 1866 p. 349; Chem. Centralbl. 1866 p. 846.

3) Jahresbericht 1864 p. 23.

4) W. White, Photograph. Archiv 1865 p. 377; Polyt. Notizbl. 1866 p. 14 u. 15; Polyt. Centralbl. 1866 p. 281.

5) Jahresbericht 1865 p. 751.

einige Schwierigkeiten, beim Zusammenschmelzen das Verbrennen des Magnesiums zu verhindern. Man kann dies aber leicht verhüten, wenn man das andere Metall zuerst in Fluss bringt und dann das Magnesium mit einer Zange oder sonst wie untertaucht, bis es ebenfalls geschmolzen ist. Eine Legirung von Blei mit Magnesium brennt mit gutem Lichte. Noch vorzüglicher sind in dieser Beziehung die Magnesiumzinklegirungen. Legirungen mit Zink im Verhältniss von 5, 10, 15 und 20 Proc. lassen sich sehr leicht zu Draht verarbeiten und verbrennen ruhig, aber mit schwächerem Lichte als reines Magnesium, und verursachen mehr Qualm. Zu Feuerwerkszwecken empfehlen sich die Zinkmagnesiumlegirungen besonders. In Gestalt von Pulver dem Raketensatze hinzugefügt, geben diese ein schönes Licht und in Gestalt von Draht sind sie selbst schon ein einfacher und effektmachender Feuerwerkskörper. Eine Eigenthümlichkeit des Magnesiumlichtes ist die, alle Farben völlig ebenso erscheinen zu lassen, wie sie beim Sonnenlicht erscheinen. Alle Farben: Grün, Blau, Gelb, Weiss, Roth, Violett, Purpur u. s. w. erscheinen vollkommen deutlich und unverändert. Diese Eigenschaft des Magnesiumlichtes liesse sich in Färbereien, Ausschnitthandlungen und ähnlichen Etablissements benutzen, um Abends oder bei trübem nebligen Wetter Zweifel in Bezug auf die Farben der Stoffe zu beseitigen.

### Indium.

J. Kachler fand nach einer Mittheilung von A. Schrötter<sup>1)</sup> das Indium in einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald. Nach R. Böttger<sup>2)</sup> lässt sich aus dem Ofenrauche der Zinköfen auf Juliusütte bei Goslar am Harz Indium durch Oxalsäure einfach und wohlfeil darstellen. 6 — 8 Pfd. Ofenrauch werden in einer Porcellanschale mit einer reichlichen Menge gewöhnlicher roher Salzsäure ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unter Umrühren gekocht, das Ganze durch Leinwand und das Filtrat nach längerem ruhigen Stehen nochmals filtrirt. In diese stark saure Flüssigkeit wirft man nun eine Anzahl gewöhnliche, möglichst dicke Zinkblechtafeln, rührt von Zeit zu Zeit um und lässt so bei mittlerer Temperatur das Zink ca. 6 Stunden ein-

1) Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 447; Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 111; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 323.

2) R. Böttger, Jahresbericht des physikal. Vereins in Frankfurt a. M. 1864—65 p. 54; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 26; Dingl. Journal CLXXXII p. 139; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 445; Polyt. Notizbl. 1866 p. 177; Chem. Centralbl. 1866 p. 605; Deutsche Industriezeitung 1866 p. 308; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 380.



wirken. Dann decantirt man und süsst die durch Zink gefällten Metalle auf einem doppelten Papierfilter so lange mit siedendem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelammonium nicht im Geringsten mehr auf Eisen reagirt. Hierauf kocht man das aus Kupfer, Arsen, Kadmium, Thallium und Indium bestehende Metallpulver  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit einer concentrirten Lösung gewöhnlicher Oxalsäure, verdünnt die heisse Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge destillirten Wassers, filtrirt und versetzt die aus kadmium- und thalliumhaltigem oxalsaurem Indiumoxyd bestehende Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von Aetzammoniakflüssigkeit; der noch Spuren von Kadmium- und Thalliumoxyd enthaltene Niederschlag von Indiumoxydhydrat wird einige Male mit Ammoniakflüssigkeit ausgekocht und schliesslich mit heissem Wasser so lange ausgesüsst, bis er im Spectralapparat keine Spur der Thalliumlinie mehr erkennen lässt, wo er dann zugleich auch kadmiumfrei ist. — Die Ausbeute an Indiumoxyd aus dem genannten Ofenrauch lässt sich durchschnittlich auf  $\frac{1}{10}$  Proc. veranschlagen. Nach der Ansicht A. Winkler's <sup>1)</sup>, der vielfach mit Indium sich beschäftigte <sup>2)</sup>, scheint die Böttger'sche Methode bei aller Vortrefflichkeit nicht bei allen indiumhaltigen Mineralien anwendbar zu sein. 20 Pfd. Freiburger Zink wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in die erhaltene Zinkvitriollauge Zinkplatten gestellt. Nach Verlauf von 24 Stunden, während welcher Zeit häufig umgerührt wurde, fand sich in der filtrirten Lösung noch viel Indium; dasselbe war auch nach drei Tagen noch der Fall und selbst nach zweiwöchentlichem Stehen war die Ausfällung des Indiums nicht vollständig, wenn auch zum grössten Theil erfolgt. Erhitzte man dagegen das Ganze zum Sieden, so fand sich nach Verlauf einer Stunde keine Spur von Indium mehr im Filtrat, wenn man eine Probe desselben mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen Zinkoxyds versetzte und den verbliebenen geringen Niederschlag spectralanalytisch prüfte. Das in der Flüssigkeit suspendirte schwarze Metallpulver, aus Indium, Kadmium, Blei, Kupfer, Arsen u. s. w. bestehend, wurde, nach Böttger's Vorschrift, abfiltrirt und mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis Schwefelammonium keine Reaktion mehr gab. Hierauf wurde es in eine Schale gespült und mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Nach dem Verdünnen wurde der Rückstand durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt; das Filtrat zeigte tiefgelbe Farbe und enthielt neben Indium auch fast alles vorhanden gewesene Eisen, sowie etwas Kadmium, Zink und Blei. Thallium war nicht nachzuweisen. Beim Erkalten begann die Lösung sich zu trüben

1) A. Winkler, Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 344; Dingler's Journ. CLXXXII p. 142.

2) Jahresbericht 1865 p. 3.



und einen weissen, schleimigen Niederschlag abzusetzen, der das meiste Indium, jedoch ebenfalls durch genannte Metalle verunreinigt, enthielt; die darüber stehende Lösung gab mit Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich allmählig dicht und körnig zusammensetzte und sich fest an die Gefässwände anlegte. In ihm fand sich hauptsächlich Eisen, sowie ein weiterer Theil Indium vor. Der nach der ersten Auskochung verbliebene Rückstand wurde nochmals mit heisser Oxalsäure behandelt, wobei nur noch sehr wenig Indium in Lösung ging. Hierauf wurde er, um ihn auf einem etwa noch immer darin verbliebenen Indiumgehalt zu prüfen, mit Salpetersäure oxydirt, das Blei durch Verdampfen mit Schwefelsäure abgeschieden, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt; es ergab sich dabei, dass ein Viertel bis ein Drittel des überhaupt vorhanden gewesenen Indiums dem lösenden Angriffe der Oxalsäure entgangen war. Verf. theilt diese Erfahrungen mit, ohne die Genauigkeit der Böttger'schen Angaben irgendwie anzweifeln zu wollen, zumal es allgemein bekannt ist, dass ein und derselbe Verarbeitungsweg auf Rohmaterialien von verschiedener Natur angewendet, auch zu ganz abweichenden Ergebnissen führen kann. — An die im vorigen Jahre von P. Weselsky<sup>1)</sup> beschriebene Methode der Indiumdarstellung aus Freiburger gerösteter Binde mit Hilfe von *unterschwefligsaurem Natron* knüpft A. Winkler<sup>2)</sup> einige Bemerkungen, auf detaillirte Versuche sich stützend, aus denen hervorgeht, dass das *unterschwefligsaure Natron* wenig geeignet ist, das Indium aus seinen Lösungen als Schwefelmetall niederzuschlagen<sup>3)</sup>.

1) Jahresbericht 1865 p. 5.

2) A. Winkler, Journ. f. prakt. Chemie XCV p. 415; Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 110; Chem. Centralbl. 1866 p. 893.

3) Herr W. Gerlach, Apotheker zu Lössnitz im Königreich Sachsen, verkauft metallisches Indium das Gramm zu 16 Thlr., Schwefelindium das Gramm zu 11 Thlr. — Von Interesse ist die Vergleichung der Preise verschiedener seltener Metalle, wie dieselben z. B. von dem chem.-metall. Laboratorium von Hect. Rössler in Frankfurt a. M. angeboten werden; wir berechnen die Preise pro Zollpfund, obwol die meisten nur pro 1 Grm. angegeben sind und von dem Indium vielleicht zur Zeit im Ganzen kaum 1 Pfd. im Handel sein dürfte.

Natrium . . . . .	5 $\frac{5}{7}$ Thlr.
Aluminiumbarren . . . .	27 $\frac{11}{21}$ "
Aluminiumdraht und Blech	57 $\frac{1}{7}$ "
Magnesiumdraht und Band	114 $\frac{2}{7}$ "
Thallium . . . . .	285 $\frac{5}{7}$ "
Iridium-Osmium . . . .	285 $\frac{5}{7}$ "
Iridium . . . . .	285 $\frac{5}{7}$ "
Osmium . . . . .	428 $\frac{4}{7}$ "
Palladium . . . . .	928 $\frac{1}{7}$ "
Indium . . . . .	10,000 "

Gold kostet bekanntlich pro Zollpfund ca. 450, Silber ca. 30 Thlr.

## Aluminium.

Das Interesse der Techniker an der Aluminiumindustrie ist gegenwärtig fast erloschen, die Nachfrage für Aluminium hat beinahe gänzlich aufgehört und es ist dem vor einem Jahrzehnt mit grossem Selbstbewusstsein aufgetretenen und von mächtiger Hand protegirten Gewerbszweige ein ungünstiges Prognostikon zu stellen, finden sich nicht bald unverhofft zweckmässige metallurgische Methoden der Darstellung und neue Anwendungen, die das Aluminium massenhaft in Anspruch nehmen. In der gesammten technischen Literatur des Jahres 1866 findet sich bezüglich des Aluminiums nur die Bemerkung, dass ein englisches Conservirgeschäft, Crosse & Blackwell, seine Syrupe und eingemachten Früchte jetzt in einem Kessel von Aluminium kocht, der sich sehr gut bewährt habe. Es vermeidet dadurch die Aufnahme schädlicher Metalle, z. B. Kupfer. Bei der Leichtigkeit des Aluminiums kann der Kessel auch nicht zu theuer kommen. Jedenfalls ist er wohlfeiler als ein silberner Kessel, den man statt dessen vorgeschlagen hatte.

Es sind ferner von F. Wöhler<sup>1)</sup> Beobachtungen über Legirungen des Aluminiums mit Calcium und Magnesium mitgetheilt worden. Das Aluminium-Magnesium wurde durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter einer Decke von Kochsalz dargestellt. Bei Anwendung gleicher Aequivalentgewichte (27,5 : 12) wurde eine zinnweisse, äusserst spröde, im Bruch splitterige Masse erhalten, von welcher Stücke sich bei Glühhitze entzünden liessen und wie Magnesium mit weisser Flamme fortbrannten. Bei Anwendung von 4 Aeq. Magnesium auf 1 Aeq. Aluminium entstand eine halb geschmeidige Masse, welche, vielleicht durch innig eingeschmolzenes Chlornatrium, die sonderbare Eigenschaft hatte, in Wasser im Verlauf eines Tages ohne Wasserstoffentwicklung zu dünnen Metallblättern zu zerfallen. Beide Legirungen sind offenbar Gemenge, die eine in Salmiaklösung und kalter Natronlauge unlösliche bestimmte Verbindung eingeschmolzen enthalten. In Salmiaklösung entwickeln beide heftig Wasserstoffgas unter Abscheidung eines zinnweissen, stark glänzenden Metallpulvers. Die Lösung enthält viel Magnesia und die von der an Aluminium reichern ist stark trübe von einem Magnesiaaluminat. Das Metallpulver, durch Schlämmen gereinigt, wurde so lange mit Salmiaklösung erhitzt und nach dem Waschen mit Natronlauge stehen gelassen, bis sich fast

1) F. Wöhler, Annal. der Chemie u. Pharm. CXXXVIII p. 253; Ballet. de la société chim. 1866 Oct. p. 315; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 245.



kein Wasserstoffgas mehr entwickelte; nach dem Auswaschen und Trocknen mochte es wol  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der ganzen Masse ausmachen. Aus so glänzenden Theilchen es auch bestand, deutliche Krystalle waren darin nicht zu erkennen. Zum Glühen erhitzt oder in eine Flamme zerstreut, verbrannte es mit dem glänzendsten Funkensprühen ganz so wie metallisches Uran. In einer engen, fast luftfreien Röhre erhitzt, zeigte es ein lebhaftes Verglimmen unter Entwicklung von Wasserstoffgas; dies konnte natürlich nur von einem beigemengten Hydrat herrühren. Es wurde daher nochmals mit kalter Natronlauge längere Zeit in Berührung gelassen, die sehr viel Thonerde auszog und nach dem Auswaschen zur Ausziehung von Magnesia wieder mit Salmiak behandelt. Aber obgleich es sein Aussehen nicht verändert hatte, zeigte es beim Erhitzen in einer Röhre noch das heftige Verglimmen unter Wasserstoffentwicklung. Mit heisser Natronlauge konnte es nicht behandelt werden, weil es damit heftig Wasserstoff entwickelt. Es konnte kein Weg aufgefunden werden, um die Verbindung von dem gleichzeitig entstehenden Hydrat zu befreien und sie zur Analyse rein zu erhalten. Bei einer Analyse mit Substanz vor Behandlung mit Natronlauge wurden 16 Proc. Verlust erhalten, herrührend von Hydratwasser. — Das Aluminium-Calcium wurde durch Zusammenschmelzen von ungefähr gleichen Gewichtstheilen Aluminium und Natrium mit einem grossen Ueberschuss von Chlorcalcium erhalten. Es bildete wohlgeflossene Reguli von bleigrauer Farbe, leicht spaltbar mit grossblättrigem Bruch, stark glänzend, von 2,57 spec. Gew., in Luft und Wasser unveränderlich. Eine Analyse gab 88,0 Proc. Aluminium, 8,6 Calcium und 3,0 Eisen (letzteres aus dem Aluminium) — offenbar ebenfalls ein Gemenge.

### Thallium. <sup>1)</sup>

W. C. Reid <sup>2)</sup> studirte die Einwirkung des Thalliums auf einige Metalllösungen. Thalliumblech in eine Lösung von salpetersaurem, schwefelsaurem oder essigsaurem Kupfer gebracht, scheidet daraus metallisches Kupfer ab. Ebenso wirkt das Thallium auf Gold- und Silberlösungen ein; aus einer Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd scheidet es Kügelchen von metallischem Quecksilber aus. Es fällt Blei, während es durch Zink niedergeschlagen wird. In einer Lösung von salpetersaurem Kobalt überzieht sich das Thallium mit einer blauen Schicht, die an der Luft grün wird.

1) Jahresbericht 1862 p. 3; 1863 p. 3; 1864 p. 3; 1865 p. 8.

2) W. C. Reid, Chemical News 1866 No. 311 p. 242; Bullet. de la société chim. 1866 Sept. p. 203.



## Eisen.

## A. Roheisenerzeugung.

## I. Eisenerze, Probiren derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen.

W. Weyl<sup>1)</sup> macht weitere Mittheilungen über seine früher beschriebene Methode der Kohlenstoffbestimmung (im Stahl) und macht darauf aufmerksam, dass seine auf Elektrolyse beruhende Methode der Kohlenstoffbestimmung<sup>2)</sup> nur so lange sichere Resultate liefert, als man dafür Sorge trägt, dass Kohlenstoff und Wasserstoff im *Status nascens* nicht in unmittelbaren Contact zu einander treten. Da nämlich bei der Elektrolyse des Stahls der Kohlenstoff sich in so äusserst fein vertheiltem Zustande abscheidet, so bleibt derselbe nicht wie beim Spiegeleisen als feste compacte Masse zurück, sondern löst sich vom positiven Pole ab und setzt sich, der mechanisch schiebenden Wirkung des Stromes folgend, theils auf dem negativen Pole ab, theils tritt er mit dem Wasserstoffe daselbst zusammen und entweicht als Kohlenwasserstoff. Diesem Umstande lässt sich jedoch sehr einfach durch eine zwischen die Pole geschobene poröse Scheidewand, eine thierische Blase, entgegentreten. Hieran schliesst der Verf. noch die fernere Mittheilung, dass man Eisen sehr schnell in Lösung bringen kann, und zwar in Stücken, wie sie bei der Elektrolyse angewandt werden können, und zwar ohne dass Wasserstoff oder Kohlensäure sich entwickeln. Man erreicht dies dadurch, dass man dem Wasserstoff, wie er durch die Einwirkung der Säure auf das Eisen frei wird, einen leicht reducirbaren Körper bietet, wie z. B. Chromsäure, und ihn somit dem Kohlenstoff gegenüber unwirksam macht. Eine in der Kälte gesättigte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Kalis des resultirenden Chrom- und Eisenoxyds nöthig ist, besitzt die Eigenschaft, Eisen ohne Gasentwicklung zu lösen. Befindet sich dasselbe, wie bei der Elektrolyse, dicht unter der Oberfläche, so bleibt der Kohlenstoff unafficirt zurück, während das Eisen als concentrirte Oxydlösung nach dem Boden des Gefässes herabsinkt. Die Kohle, die zurückbleibt, ist sehr eisenhaltig und ist offenbar als chemische Verbindung von Kohle und Eisen anzusehen. Sie ist sehr weich, stark absorbirend mit metallischem Glanze, wie fein gepulverter

1) W. Weyl, Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 IV p. 157; Dingl. Journ. CLXXIX p. 297; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 348; Chem. Centralbl. 1866 p. 271.

2) Jahresbericht 1862 p. 9; 1865 p. 25.

Graphit; sie löst sich, wenn Stahl angewandt worden, in Salzsäure unter lebhafter Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffentwicklung. Dieses Verfahren ist vorzüglich für Stahl und weisses Eisen vorzuschlagen, während bei Anwendung von Spiegeleisen stets eine wenn auch schwache Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Es ist indess möglich, dass bei Anwendung concentrirter Chlorsäurelösungen auch hier dieser Mifsstand sich heben lässt.

Auch L. Rinman<sup>1)</sup> beschäftigte sich mit dem nämlichen Gegenstande. Löst man ein Stück ungehärteten Stahl in Salzsäure von 1,12 spec. Gew. unter Erhitzung auf, wie man sie anwenden kann, ohne dass Ueberkochen eintritt, und setzt man nach vollendeter Auflösung noch etwa eine halbe Stunde lang das Kochen fort, so bleibt kein kohligler Rückstand. Wird dagegen der ungehärtete Stahl ohne Erwärmung langsam gelöst, so entsteht ein kohligler Rückstand, der durch Kochen nicht verschwindet. Von demselben Stahle mit 1,5 Proc. Gesamtkohlenstoff konnte der Verf. auf diese Weise bis 0,6 Proc. ungelösten kohliglen Rückstand erhalten. Derselbe scheint reiner Kohlenstoff mit einer Spur Siliciumoxyd zu sein. Caron fand auch dasselbe<sup>2)</sup>. Gehärteter Stahl liefert keinen Rückstand, wofern nicht ein Theil des Stahls ungehärtet geblieben ist. Mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) erhält man beinahe dieselben Resultate. Bei allen Lösungsversuchen hat der Verf. Stahl in Stücken angewandt, niemals in fein vertheiltem Zustande. Weil bei der raschen Auflösung des Stahls, um das Verdunsten der Flüssigkeit zu beschränken, immer eine Retorte oder ein gut bedecktes Becherglas angewandt wurde, kann derselbe nicht sagen, inwiefern die oben genannte Eigenschaft des ungehärteten Stahls, allen Kohlenstoff entweichen zu lassen, auch bei Zutritt der Luft stattfindet. Richter<sup>3)</sup> endlich sagt, dass wenn man bei der Kohlenstoffbestimmung anstatt des Kupferchlorids ein Doppelsalz desselben mit Chloralkalien anwende, keine Kohlenwasserstoffentwicklung stattfindet. Das ausgeschiedene metallische Kupfer löst sich in einem Ueberschusse des Doppelsalzes.

Phipson's Angaben über das allotropic Vorkommen des Siliciums im Roheisen<sup>4)</sup> und die daraus gezogenen Schlüsse sind von verschiedenen Seiten (so von Max Buchner<sup>5)</sup>)

1) L. Rinman, Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 IV p. 159; Chem. Centralbl. 1866 p. 303.

2) Jahresbericht 1863 p. 101.

3) Richter, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 127.

4) Jahresbericht 1865 p. 28.

5) Jahresbericht 1865 p. 29.



an Zweifel gezogen worden. Phipson<sup>1)</sup> veröffentlichte nun über den nämlichen Gegenstand eine Arbeit, worin er erklärt, dass seine Beobachtungen zwar ganz richtig aber anders auszulegen seien, als er es gethan. Niemand habe bestritten, dass beim Auflösen des Roheisens in Säuren ein Theil des Siliciums sich auflöse, während ein anderer Theil niederfalle. Die gefällte Kieselsäure habe auf die Verwendbarkeit des Eisens zu Bessemermetall keinen Einfluss, die der gelösten aber einen sehr grossen, sodass aus Eisen, das nur 1—2 Proc. davon enthalte, wenigstens unter den jetzigen Verhältnissen, auf keine Weise brauchbares Bessemermetall dargestellt werden könne. Die Ansicht aber, dass Silicium in Roheisen in zwei allotropischen Zuständen, als chemisch gebundenes, Si  $\alpha$ , und freies, Si  $\beta$ , auftrete, sei nicht richtig, vielmehr sei im Roheisen chemisch gebundenes Silicium als Siliciumeisen und oxydirtes Silicium als kiesel-saures Eisenoxydul vorhanden; letzteres sei das von Phipson früher als freies, Si  $\beta$ , bezeichnete. Es fällt bei der Analyse als Säure und seine Menge im Roheisen kann bis 4 Proc. betragen, ohne dessen Brauchbarkeit zu Stahl zu beeinträchtigen. Das Si  $\alpha$  dagegen ist bei der Fabrikation von Bessemermetall von grossem Nachtheil; denn hier wird, wenn zu dem geschmolzenen Metall im „Convertor“ der Luftstrom zugelassen wird, das kiesel-saure Eisenoxydul sofort flüssig, während das Silicium-eisen, Si  $\alpha$ , sich erst oxydirt und dann erst schmilzt. Um aber die vollständige Oxydation zu bewirken, muss so lange Luft zugeführt werden, dass der Metallverlust durch Oxydation sehr bedeutend wird, es bleibt daher das Si  $\alpha$  in den meisten Fällen im Bessemermetall und letzteres lässt sich dann nicht unter dem Hammer bearbeiten. E. G. Tosh<sup>2)</sup> hat ebenfalls Phipson's Verfahren geprüft. Derselbe hat bei Untersuchungen des Hämatit-Roheisens von West-Cumberland und namentlich der für den Bessemerprocess geeignetsten Varietäten, lange bevor Phipson seine Mittheilungen veröffentlichte, sorgfältig nach Siliciumgraphit gesucht, nie aber die geringste Spur davon gefunden. Er behandelte dabei etwa 20 Grm. Eisenbohrspäne mit verdünnter Salzsäure, bis das meiste Eisen gelöst war, sammelte den schwarzen Rückstand auf einem Filter, wusch und trocknete ihn und erhitze ihn in einem Porcellanschiffchen in einem Sauerstoffstrom. So wurde der

1) Phipson, Compt. rend. LXIII p. 803; Bullet. de la société chim. 1866 II p. 10; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 251; Dingler's Journal CLXXXI p. 65; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 364; Chem. Centralbl. 1866 p. 750; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 226.

2) E. G. Tosh, Chemical News 1866 XIII No. 330 p. 145; No. 335 p. 217; Monit. scientif. 1866 p. 398; Dingl. Journ. CLXXXI p. 62; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1014; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 351; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 164.



Kohlenstoff entfernt und es blieb nur ein geringer eisenhaltiger Rückstand, der durch Kochen mit Königswasser von Eisen und Mangan und dann durch zweimaliges Abdampfen zur Trockne mit Fluorwasserstoffsäure von Kieselsäure befreit wurde. Es blieb dabei stets eine kleine Menge einer hellbraunen Substanz, die unter dem Mikroskop keine der physikalischen Eigenschaften des graphitischen Silicium zeigte, bei der Untersuchung sich vielmehr als Titansäure erwies. Da Siliciumgraphit in allen Säuren, mit Ausnahme eines Gemisches von Flusssäure und Salpetersäure, völlig unlöslich ist und im Sauerstoffstrom der Weissglut ausgesetzt werden kann, ohne irgendwie angegriffen zu werden, so hätte er aufgefunden werden müssen, wenn er vorhanden gewesen wäre. Da Phipson's Resultate diesen Versuchen so direct widersprachen, so schritt der Verf. zur Prüfung von Phipson's Methode, die kurz darin besteht, dass eine gewogene Menge Eisen mit Königswasser behandelt wird, wobei beide Varietäten Silicium oxydirt werden und die aus dem chemisch gebundenen Silicium entstandene Kieselsäure in der Säure gelöst wird, die aus dem Silicium entstandene aber ungelöst bleibt. Es ist eine wohlbegründete Thatsache, dass jede Varietät Silicium, einmal voller Rothglut ausgesetzt, wie freies Silicium in Roheisen dies jedenfalls gewesen sein muss, durch Königswasser vollständig unangreifbar ist und diese Thatsache hat Phipson offenbar übersehen. Tosh stellte aber noch Versuche an, um zu ermitteln, ob die Kieselsäuremenge in dem unlöslichen Rückstande nach dem Behandeln des Eisens mit dem Königswasser constant sei. Bohrspäne von demselben Eisen wurden I. mit Königswasser ( $3 \text{ Cl H} + \text{NO}_3$ ), das mit 25 Proc. seines Volumens Wasser verdünnt war, erhitzt und gaben 1,094 Proc. Silicium, II. mit starkem Königswasser in bedeutendem Ueberschuss bei ziemlich hoher Temperatur behandelt, dann wurde Wasser zugesetzt; erhalten wurde 0,740 Proc. Silicium, III. in Königswasser gelöst und vor dem Filtriren die überschüssige Säure zum grössten Theil durch Kochen entfernt; erhalten wurde 1,353 Proc. Silicium. Diese Bestimmungen zeigen sehr grosse Verschiedenheiten, die Menge der unlöslichen Kieselsäure schwankt je nach der Stärke der verwendeten Säure und der Menge der vor dem Filtriren vorhandenen freien Säure; in No. II, wo ein grosser Ueberschuss freier Säure vorhanden war, wurde nur ca. halb so viel unlösliche Kieselsäure gefunden als in No. III, wo die überschüssige Säure grösstentheils entfernt war. Und mehr Uebereinstimmung war bei einem Process, der auf falscher Basis beruht, auch nicht zu erwarten. Das Vorkommen von freiem Silicium in Roheisen widerspricht der allgemeinen Ansicht und den Erfahrungsergebnissen; dagegen kann dasselbe bekanntlich in Verbindung mit verschiedenen Körpern auftreten. Wegen seiner grössten Verwandtschaft zu Eisen sucht es andere Körper aus ihrer Ver-

bindung mit diesem Metall auszutreiben, so namentlich Kohlenstoff, weshalb ein siliciumreiches Eisen nie reich an Kohlenstoff ist. — J. Spiller <sup>1)</sup> berichtet über die Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl. Nach der bisher üblichen Methode von Fresenius <sup>2)</sup> wurde das Eisen in Salpetersäure gelöst und das Eisenoxyd durch schweflige Säure zu Oxydul reducirt. Nachdem hierauf der Ueberschuss der schwefligen Säure durch Kochen verjagt worden war, liess man die Lösung abkühlen, neutralisirte partiell mit Ammoniak und kochte mit essigsaurem Ammoniak, wodurch alle Phosphorsäure in dem Niederschlage des so gebildeten basisch-essigsauren Eisenoxyds concentrirt wird, während der grösste Theil des Eisens als essigsaures Eisenoxydul in Lösung bleibt und durch Filtration getrennt werden kann. Das Gemenge aus phosphorsaurem und essigsaurem Eisenoxyd auf dem Filter wird nun ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und zu der warmen Lösung nach und nach Citronensäure, überschüssiges Ammoniak und Schwefelammonium hinzugegeben, hierbei wird das Eisen gefällt und kann abfiltrirt werden. In dem Filtrate entfernt man zunächst den Schwefel, durch den es getrübt erscheint, und fällt dann die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise durch Magnesia. Der Verf. hat nun gefunden, dass man die Behandlung mit Essigsäure entbehren kann. Um alle Phosphorsäure der in der Lösung befindlichen Eisen- oder Stahlprobe an eine verhältnissmässig geringe Menge von Eisenoxyd zu binden, ist es nur nöthig, zu der theilweise reducirten und kalten Lösung so lange wässeriges, anderthalbkohlensaures Ammoniak hinzuzufügen, bis der Anfangs rothe Niederschlag eine grünlich-blaue Farbe annimmt, ein Zeichen, dass etwas kohlensaures Eisenoxydul niedergefallen ist. Der sämmtliche Phosphor ist in diesem Niederschlage enthalten. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur dem Filtrate ein paar Tropfen Eisenchlorid hinzuzufügen, wieder mit kohlensaurem Ammoniak zu fällen und diese Probe gesondert zu untersuchen. Man wird finden, dass weder auf diese Weise noch unter Anwendung des gewöhnlichen Verfahrens mit Essigsäure in der Flüssigkeit eine Spur von Phosphorsäure mehr zu entdecken ist. Die Temperatur, bei welcher die Fällung mit kohlensaurem Ammoniak vorgenommen wird, darf 21—24° C. nicht überschreiten, andernfalls wird man einen Verlust von Phosphor haben. Nachdem man das metallische Eisen in rother Salpetersalzsäure aufgelöst hat, ist es ferner räthlich, in die Flasche einige Stückchen von festem kohlensauren Ammoniak zu bringen,

1) J. Spiller, Journ. of the chemic. Society (2) IV p. 148; Chemie. News 1866 XIII No. 332 p. 170; Monit. scient. 1866 p. 40; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 224; Chem. Centralbl. 1866 p. 732.

2) Journ. f. prakt. Chemie XLV p. 258; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847—48 p. 948.



die ein Aufbrausen bewirken und dadurch die salpetrigen Dämpfe austreiben. Der grosse Ueberschuss von Säure sollte nun durch Abdampfen entfernt und die verdünnte Lösung mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt werden, ehe man behufs der Reduktion das zweifach-schwefelsaure Ammoniak hinzubringt. Eine besondere Sorgfalt auf das vollkommene Austreiben der schwefligen Säure aus der Flüssigkeit nach der Reduktion zu verwenden, ist unnöthig. Die vollständige Uebereinstimmung der Resultate dieser abgekürzten Methode mit denen der gewöhnlichen Essigsäuremethode wird durch folgende Analysen des Verf. gezeigt.  $\alpha$  giebt die Resultate des abgekürzten und  $\beta$  die des gewöhnlichen Verfahrens bei ein und derselben Eisenprobe an:

	$\alpha$	$\beta$		
A	0,034	0,036	Proc.	Phosphor
B	0,048	0,043	"	"
C	0,103	0,108	"	"
D	0,142	—	"	"
	0,148	—	"	"
E	0,150	0,160	"	"

Ch. Mène<sup>1)</sup> stellte Untersuchungen an über die Blaufärbung der Hohofenschlacken. Er kommt zu dem Resultat, dass die Färbung von Titansäure allein in dem Falle herrührt, wenn die Schlacken verglast sind, nicht aber, wenn sie eine compacte Beschaffenheit zeigen. Chevreul ist der Ansicht, dass das Eisen in vielen Fällen die blaue Färbung zu erzeugen vermöge. (Wie es scheint, sind genannten Herren die Untersuchungen Hausmann's u. A.<sup>2)</sup> über die Ursache der Färbung der Schlacken nicht bekannt. Die Red.)

Die von O. L. Erdmann<sup>3)</sup> früher ausgesprochene Vermuthung, dass Kobalt und Nickel<sup>4)</sup> allgemein vorkommende Bestandtheile der Eisensorten sein möchten, hat durch eine Untersuchung von H. Weiske<sup>5)</sup> ihre Bestätigung erhalten. Im Durchschnitt enthielten die von ihm geprüften Eisensorten etwa 7 Grm. Kobalt und Nickel im Centner (= 50 Kilogr.) Eisen.

1) Ch. Mène, Compt. rend. LXII p. 806; Monit. scientif. 1866 p. 886.

2) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde 1861 (2. Aufl.) Bd. I p. 886.

3) Journ. f. prakt. Chemie XCVII p. 121.

4) Auch Fresenius (Jahresbericht 1865 p. 27) fand im Roheisen Kobalt und Nickel.

5) H. Weiske, Journ. f. prakt. Chemie XCVIII p. 479—485.



Beaujeu und Mène<sup>1)</sup> fanden bei Versuchen über die Ermittlung der Zusammensetzung des Glühspans, dass dieselbe, wie Berthier angegeben hat,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4  $\text{Fe O}$  sei und nicht nach Mosander  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6  $\text{Fe O}$ .

## II. Schmelzvorrichtungen (Öfen, Gebläse), Darstellung und Feinen von Roheisen.

H. Bessemer<sup>2)</sup> beschreibt Verbesserungen in der Erzeugung von Giessereieisen. Wird Bessemermetall zu flüssigem Gusseisen beim Giessen zugesetzt, so wird die Festigkeit des letztern sehr erhöht und werden dessen Eigenschaften auch in anderen Beziehungen verbessert; aber es ist dann dasselbe sehr geneigt, blasige und nicht scharfe Gussstücke zu liefern, da sich aus dem Metallgemische einige Zeit lang nach dem Mischen Gase entwickeln und diese Gasentwicklung auch mehr oder weniger während des Erkaltens und Festwerdens der Gussstücke anhält. Dieser Fehler lässt sich nun ganz oder zum grössten Theil dadurch vermeiden, dass man aus dem zusammengemischten Gusseisen und Bessemermetall Gänze giesst und diese in der Giesserei verwendet; es wird so nicht nur ein blasenfreieres, sondern auch ein gleichartigeres Gussstück erhalten. Diese Darstellung eines solchen Gemisches von Bessemermetall und Gusseisen liess sich nun Bessemer (in England) patentiren. Bei der Ausführung wird in der Nähe eines Hohofens ein Bessemerapparat errichtet, in dem ein Theil des vom Hohofen gelieferten Roheisens in Bessemermetall verwandelt wird. Das Roheisen aus dem Hohofen wird in einem Behälter abgestochen, der gross genug ist, um einen ganzen Hohofenabstich und so viel Bessemermetall aufzunehmen, als zu erstem zugesetzt werden soll. Der Behälter wird auf eine bewegliche Plattform aufgestellt, sodass man das Gewicht des darin befindlichen Roheisens erfahren kann; in dieses Reservoir wird auch die bestimmte Menge Bessemermetall gelassen und das Ganze sorgfältig zusammengemischt, worauf das flüssige Metallgemisch in Sand- und andere Formen gegossen wird. Das erwähnte Reservoir wird aus starkem Eisenblech gefertigt, ähnlich wie die in Giessereien üblichen Giesskasten und wie diese im Innern mit Lehm ausgestrichen. Es kann durch einen gewöhnlichen oder hydraulischen Krahn in eine Grube gesenkt werden, wo es auf einer Wiegevorrichtung ruht. Ist dann die gewünschte Menge Roheisen und Bessemer-

1) Beaujeu u. Mène, Compt. rend. LXI p. 1135; Dingl. Journ. CLXXIX p. 449; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 323.

2) H. Bessemer, London Journ. of arts 1866 Mai p. 286; Dingl. Journ. CLXXXI p. 59; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 203.

metall hineingeflossen, so wird es durch den Krahn so hoch gehoben oder so herumgedreht, dass das flüssige Metallgemisch in die Formen ausgegossen werden kann. Die Mischung des Bessemermetalls mit dem Roheisen findet im Allgemeinen schon durch das Eingiessen der einen flüssigen Masse in die andere hinlänglich gleichmässig statt, da dabei in Folge der Gasentwicklung ein bedeutendes Aufkochen stattfindet, doch kann auch ein Umrühren durch mechanische Vorrichtung angewendet werden. Zur Darstellung des Bessemermetalls für dieses Metallgemisch zieht Bessemer Hämatitroheisen oder schwedisches oder anderes Holzkohlenroheisen mit oder ohne Zusatz von manganhaltigem Roheisen vor und für das dem Bessemermetall beizumischende Roheisen solches von guter, starker Beschaffenheit. Für viele Zwecke entspricht sehr gut ein Gemisch von 10 — 20 Proc. Bessemermetall und 80 — 90 Proc. grauem Roheisen; für Gussstücke aber, die sehr fest und hart sein sollen, ist ein Gemisch von 20 — 60 Proc. Bessemermetall und 40 — 80 Proc. gutem grauen Roheisen anzuwenden. Um den Gebrauch des neuen Metallgemisches zu erleichtern, wird eine Nummerscala etwa in der Art angewendet, dass No. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 einen Gehalt von resp. 10, 20, 30, 40, 50, 60 Proc. Bessemermetall anzeigen; der Giesser kann sich also leicht die für seinen speciellen Zweck geeignetste Nummer aussuchen und ebenso leicht durch Zusammenschmelzen zweier Sorten oder Zusatz von Roheisen eine Zwischennummer darstellen. Gussstücke aus dem neuen Metallgemische sind, wenn letzteres sehr reich an Bessemermetall ist, öfters sehr hart und etwas spröde; dies lässt sich aber leicht durch Anlassen beseitigen, indem man sie in einem geschlossenen Raum zur Rothglut erhitzt und dann langsam abkühlen lässt.

De Bergue<sup>1)</sup> hat einen neuen Hohofen — Separatorhohofen — construiert, der sich von dem gewöhnlichen Hohofen dadurch unterscheidet, dass das Brennmaterial in einen besondern Raum kommt, welcher von dem zur Aufnahme der Beschickung bestimmten Raum getrennt ist. Der zur Verbrennung erforderliche Luftstrom wird durch Ventilatoren auf das Brennmaterial geleitet, sodass die Flamme in umgekehrter Richtung wirken muss. Das Aufgeben des Brennstoffs geht vor sich, ohne dass der dasselbe aufnehmende Raum mit der äussern Luft in Berührung kommt. Im Uebrigen sei auf die mit Abbildungen versehene Beschreibung verwiesen.

J. Nicklès<sup>2)</sup> schildert ausführlich das im letzten Jahres-

1) De Bergue, *Génie industriel* 1866 Janvier p. 47; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 57.

2) J. Nicklès, *Annales du Génie civil* 1866 Mai p. 325; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 201; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 1343.



bericht<sup>1)</sup> erwähnte Verfahren des Feinens von Roheisen durch Einblasen von Chlorkalium, Chlornatrium oder Salmiak.

R. Mushet<sup>2)</sup> beschreibt ein Verfahren zum Feinen des Roheisens, welches darauf hinauskommt, dass man nach dem Bessemer-processe entkohltes Eisen mit Spiegeleisen und titanhaltigem Roheisen versetzt und nochmals pneumatisirt, wodurch der Schwefel- und Phosphorgehalt des Eisens beseitigt wird.

A. Gaudin<sup>3)</sup> (in Paris) liess sich einen Flammenofen zur Behandlung von Stabeisen und Gusseisen patentiren. Zur Erzeugung hoher Temperaturen erzeugt man auf dem Roste eine rauchige Steinkohlenflamme oder mittelst einer hohen Kokslage kohlenoxydreiche Gase, welche dann durch Sauerstoff verbrannt werden, indem man unter das Brennmaterial und das zu schmelzende Metall Brauneinstücke wirft. Wasserdampf unter dem Rost beschleunigt den Process. Der Patentträger stellt zwei Eisensorten dar, eine sehr harte, sogenanntes weisses Ganz-Gusseisen, durch Versetzen von Roheisendrehspänen mit einem Cyanmetall, dessen Basis Eisen, Phosphor oder Mangan ohne Ausschluss von Phosphor ist. Solches kohlenstoffreiches Produkt ist sehr dünnflüssig, schmilzt bei sehr niedriger Temperatur, ist sehr fest und härter als der beste Stahl. Die zweite Sorte, das weisse Halb-Gusseisen, durch Behandlung von Roheisen mit Bor oder Phosphor versetztem Brauneisen erhalten, liegt zwischen stahlartigem Roheisen und hartem Stabeisen, ist sehr fest, weniger dünnflüssig und schmiedbar. Das Schmelzen geschieht entweder in Thonerdetiegeln oder auf der feuerfesten, aus mit salpetersaurer Magnesia angefeuchtetem Sand gebrannten Herdsohle. Die Thonerdetiegel brennt man aus einem Gemenge von Thonerde aus Kryolith (oder Bauxit. d. Red.) und salpetersaurer Magnesialösung.

Fr. Muck<sup>4)</sup> analysirte eine aus geschmolzenem Roheisen sich ausscheidende Substanz. Die Zusammensetzung stimmte fast ganz genau mit der von B. Jordan analysirten (Jahresbericht 1865 p. 63) überein.

Siemens<sup>5)</sup> hat sein Regenerativprincip auch auf Wind-erhitzungsapparate angewendet. Bei den Hohöfen zu Cla-

1) Jahresbericht 1865 p. 52.

2) R. Mushet, *Mechanic's Magaz.* 1866 March p. 133; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 205; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 1352.

3) A. Gaudin, *Génie industriel* 1865 Mai p. 232; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 194; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 339; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 88.

4) Fr. Muck, *Journ. f. prakt. Chemie* XCVI p. 385; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 226; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 250.

5) *Tunners Jahrbuch* 1865 XV p. 101; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 191.



rence (England) sind mit diesem Apparate (auch wol Cowper'sche genannt) verschiedene Experimente gemacht. Anfangs liess man den Wind durch ein Ziegelgitterwerk in geschlossenen Eisengefässen sich auf  $466^{\circ}$  C. erhitzen, wobei aber der Flugstaub der Gichtgase die Züge zu häufig verlegte. Man ersetzte deshalb das Gitterwerk durch eine Anwendung von Thon- und Eisenröhren und Schweisschlacken, wobei die Temperatur des Windes auf  $560^{\circ}$  C. stieg und eine leichtere Reinigung des Apparates möglich war. Mit der Zeit machten sich jedoch die Unbequemlichkeiten mit dem Flugstaub wieder geltend und obige Temperatur war nicht regelmässig zu erhalten. Zur Vermeidung der Unbequemlichkeit mit dem Flugstaub hat Crochane zur Erzeugung von Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas durch unvollkommene Verbrennung grosse Gasgeneratoren errichtet und seitdem sind die Cowper'schen Oefen, welche eine Temperatur von  $1150^{\circ}$  F. liefern, im besten Gange. Man spart beim Hohofenbetriebe 5 Ctr. Kokes pr. Tonne erzeugten Roheisens.

Zur Entfernung des Phosphors aus Roheisen (und Kupfer) liess sich C. Wintzer<sup>1)</sup> (in Hannover) in England ein Verfahren patentiren, das dem im vorigen Jahresberichte<sup>2)</sup> beschriebenen von Kerpely ganz ähnlich ist. Er benutzt nämlich für diesen Zweck Chlor oder Chlorcalcium sowol beim Hohofenprocess wie beim Pudeln und Umschmelzen für Giessereizwecke und veranlasst dadurch die Bildung flüchtiger Phosphorverbindungen. Auf 1 Th. Phosphor, der durch die Analyse in dem Erze oder Eisen gefunden worden ist, werden z. B. 5—25 Th. Chlorcalcium zugesetzt; letzteres kann entweder als solches verwendet oder durch Mischen von Kalk und Salzsäure mit dem Erze gebildet werden. Bei Anwendung von Chlor wird dieses Gas entweder mit Luft gemengt durch ein Gebläse in den Ofen oder für sich durch das abgestochene Metall getrieben. Die Chlormenge soll das 3—15fache Gewicht des im Erz oder Eisen enthaltenen Phosphors betragen. — Das Verfahren wurde unter Andern in Sheffield beim Bessemerprocess versucht, wobei zu sehr phosphorhaltigem Eisen pro Tonne (20 Ctr.)  $1\frac{1}{2}$  Ctr. Chlorcalcium zugesetzt wurden; über das Resultat ist uns aber noch nichts weiter bekannt geworden, als dass das Eisen eine längere Dauer der Windzuführung erforderte und dass sich höchst lästige Chlordämpfe in grosser Menge entwickelten.

Schimmelbusch<sup>3)</sup> stellte Versuche an über Reduktion und Kohlung des Eisens im Hohofen. Wiederholt aus einem Hochdähler Ofen in 2—3 Fuss Höhe über den Formen genommene

1) C. Wintzer, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 376.

2) Jahresbericht 1865 p. 52.

3) Schimmelbusch, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure X p. 235; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 304.

Proben haben ergeben, dass der Kalkstein daselbst noch seine Hälfte Kohlensäure enthält und schwer reducirbare Eisensteine (Eisenglanz, Rotheisenstein, Frischschlacken) noch völlig unverändert sind, leicht reducirbare aber immer noch Sauerstoff enthalten. Hieraus ist zu schliessen, dass entweder Reduktion und Kohlung gleichzeitig stattfinden, oder jedenfalls die Reduktions- und Kohlungszone dem Verbrennungsraume viel näher liegen, als man gewöhnlich annimmt.

Ueber die Bildung von Cyanverbindungen<sup>1)</sup> im Hohen sind Mittheilungen gemacht worden<sup>2)</sup>. Dawes hat 1835 die Cyanverbindungen in mit heisser Luft und rohen Steinkohlen gehenden Hohöfen zuerst entdeckt; in letzterer Zeit fand Fraser Smith in einem Ofen in Portland Cyanate, Carbonate, Silikate, Cyanüre, schwefelsaures und salzsaures Kali, Kali (10,13), Natron (7,19) und Lithion (0,74 Proc.), Graphit, ohne Spuren von Kalk, Eisen und Phosphorsäure. Das Lithion kommt ohne Zweifel aus dem Brennmaterial.

### III. Eigenschaften und Constitution des Roheisens.

Caron's Angabe<sup>3)</sup>, dass der Schwefelgehalt des Roheisens durch Mangan vermindert werde, veranlasste Bell<sup>4)</sup>, in den Hohöfen von Clarence ein Erz mit Mangansuperoxyd zu verschmelzen. Das Gemenge enthielt 25 Proc. Kieselerde, 24,3 Proc. Eisenoxyd, 87,19 Proc. Mangansuperoxyd, 8,15 Proc. Manganoxyd und 5 Proc. flüchtige Bestandtheile und gab Roheisen a, b, c und Schlacke d von nachstehender Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.
Kohlenstoff	2,94	2,90	3,30	Kieselerde . . 29,25
Silicium . .	2,50	3,53	3,80	Thonerde . . 19,25
Mangan . .	1,75	2,31	2,45	Kalk . . . . 38,25
Schwefel . .	0,292	0,247	0,254	Magnesia . . . 0,60
Phosphor . .	0,416	0,860	0,867	Eisenoxydul . . 1,04
				Manganoxydul . 8,76
				Schwefel . . . 2,16
				Titansäure . . . 0,75

Hiernach scheint das Mangan auf die Entfernung des Schwefels und Phosphors wenig gewirkt zu haben; vielleicht tritt die Wirkung erst beim Umschmelzen des Roheisens ein. Von 100 Thln. in den Ofen gebrachten Mangans sind 87,6 in die Schlacke und 0,5 ins Roheisen gegangen, 2,9 unnachweisbar.

1) Revue universelle X p. 206; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 304.

2) Jahresbericht 1865 p. 54.

3) Jahresbericht 1863 p. 75.

4) Bell, Tunner's Jahrbuch 1865 XV p. 107; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 227; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 276.



Bekanntlich entweichen aus geschmolzenem Eisen beim Giessen brennbare Gase, die man durch die Zersetzung des Wassers, welches sich stets in dem angewandten Formsand befindet, durch Berührung mit dem stark erhitzten Metall erklären zu können glaubte. Ausser dem Stahl und Eisen haben noch viele andere Körper, Silber, Bleiglätte, Metalloxyde, Schlacken u. s. w., dieselbe Eigenschaft, sodass man eine ziemliche Allgemeinheit derselben annehmen kann. L. Cailletet <sup>1)</sup> hat über diese Gase Versuche angestellt. Zum Auffangen der Gase bediente er sich eines gusseisernen conischen Gefässes, welches unten offen, oben aber mit einer engen kupfernen Röhre verbunden war. Dieser Apparat wurde in das eben aus dem Schmelzofen kommende Eisen eingesetzt, wobei sich das in das Gefäss tretende Eisen so weit abkühlte, dass es die eingeschlossenen Gase abgab. Diese wurden dann mittelst des Kupferrohrs über Wasser oder Quecksilber aufgefangen. Die Gasanalysen sind nach der Peligot'schen Methode ausgeführt. Wie sehr die Gase in verschiedenen Eisensorten differiren, zeigen folgende Resultate:

	Graues englisches Gusseisen durch Koks erblasen	Schwach graues, nur mit Holz erblasenes Gusseisen
Wasserstoff . . .	33,70	38,60
Kohlenoxyd . . .	57,90	49,20
Stickstoff . . .	8,40	12,20
	100,00	100,00

Ob die geringen Mengen Stickstoff aus dem Eisen oder aus der nicht vollständig zu entfernenden Luft stammten, liess sich nicht bestimmen. Wegen der hohen Temperatur des geschmolzenen Stahls lässt sich das Verfahren bei diesem nicht anwenden, da das Material des Gefässes schmelzen würde. Die beim Aufsaugen von der Mündung der Gussformen weg erhaltenen Gase waren zwar stets mit viel Luft gemischt, doch war beständig Wasserstoff und Kohlenoxyd vorhanden. Dass sich hierbei bei einer und derselben Stahlsorte keine übereinstimmenden Resultate erzielen lassen, ist wol klar.

#### IV. Veredlung von Eisengegenständen. Giesserei.

Das *Practical Mechan. Journal* <sup>2)</sup> brachte in den Lieferungen vom

1) L. Cailletet, *Compt. rend.* LXI p. 850; *Monit. scientif.* 1865 p. 1098; *Journ. f. prakt. Chemie* XCVII p. 443; *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 208; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 90; *Polyt. Centralblatt* 1866 p. 46; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 311.

2) *Practic. Mechan. Journ.* 1865 December, 1866 May; *Mittheil. des Hannov. Gewerbevereins* 1866 p. 27; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 384; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 274 u. 285.



cember 1865 bis Mai 1866 einige Artikel über den Kupolofen-  
trieb, die manche für die Praxis werthvolle Notiz enthalten. Wir  
heben daraus im Folgenden einen kurzen Auszug. Die Ansicht, heisst  
unter Anderm, dass der Flammofen in Bezug auf die Qualität des  
Eisens weit vortheilhafter als der Kupolofen sei, dürfte ein unbegrün-  
detes Vorurtheil sein. Gegenwärtig behalten viele grosse Giessereien  
die Flammöfen allerdings noch bei, aber mehr als Anhang der Kupol-  
öfen, um gelegentlich eine sehr grosse Menge flüssiges Eisen zu schaf-  
fen und ohne denselben einen Vorzug zuzuschreiben. Aber auch in  
dieser Hinsicht sind die Flammöfen nutzlos und sollten als lästige und  
kostspielige Apparate den Kupolöfen weichen, wie sie dies schon in  
vielfachem Maasse gethan haben. Letztere können bei geeigneter  
Konstruktion, Grösse und Zahl mit ungeheurer Ersparniss an Zeit,  
Arbeitsmaterial, Anlagekosten und Raum jede beliebige Menge Eisen  
herstellen. Für die Kupolöfen ist die kreisförmige Form des Querschnitts  
die geeignetste, da sie dem innern Drucke am besten widersteht, die  
grösste Innenfläche des Schachtfutters bietet, also die geringste Ab-  
nutzung erleidet und die geringste Aussenfläche, also den geringsten  
Wärmeverlust bedingt. Der äussere Mantel kann aus Gusseisen oder  
aus Kesselblech gemacht werden. Gusseisen ist am dauerhaftesten,  
erträgt aber bei grossen Öfen mit schmiedeeisernen Bändern umgeben  
werden, damit Unfälle durch Springen und Abfallen der Platten ver-  
mieden werden. Die Gefahr, dass solche Unfälle durch innern Druck  
verursacht werden, ist allerdings gering, wol aber können dieselben  
eintreten in Folge der Ausdehnung des erhitzten Schachtfutters, hef-  
tige Aenderungen der äussern Temperatur und selbst durch Anspritzen  
mit Wasser gegen die heisse Fläche. Im Höhenquerschnitt macht man  
den Ofen auf eine dem Durchmesser gleiche Höhe cylindrisch und lässt  
ihn dann schwach conisch zulaufen. Eine dem 5—6fachen des Durch-  
messers gleiche Höhe bewährt sich gut; beträgt der Durchmesser nicht  
mehr als  $3\frac{1}{2}$ —4 Fuss, so kann auch eine grössere Höhe mit Brennmate-  
rialsparniss angewendet werden. Ueber der Gichtmündung wird ein  
10—20 Fuss hoher conischer Schornstein errichtet; in der Nähe hoher  
Gebäude oder in stürmischen Gegenden ist ein beweglicher Schirm  
vor der Mündung des Schornsteins von Vortheil, um niedergehende  
Windstösse abzuhalten. Hinter den Kupolöfen ist in dem Boden des  
Giessereigebäudes eine mit Ziegeln ausgemauerte und bedeckte Vertie-  
fung zur Aufnahme der Windleitung anzubringen. Die zwei Zweig-  
leitungen nach den Formen eines jeden Ofens sind horizontal und  
auf demselben Niveau ebenfalls in bedeckten Vertiefungen von der  
Hauptleitung abzuführen, bis in die verticale Mittelebene durch die  
Fensterachse, wo sie vertical aufwärts geführt werden. Zwischen diesen  
Leitungen werden 4 quadratische oder 2 oblonge Ziegelpfeiler senkrecht

zur Hauptwindleitung auf gutem Fundament wenigstens  $6\frac{1}{2}$  Fuss hoch aufgeführt. Längs der Vorderseite der Oefen soll im Niveau der Basis dieser Ziegelpfeiler unter dem Boden der Giesserei ein überwölbter Gang laufen, der mit den Zwischenräumen zwischen den Pfeilern in Verbindung steht; in ihm befindet sich eine Eisenbahn, auf der mittelst eines Wagens von Eisenblech die Koke u. s. w. nach dem Ausblasen des Ofens entfernt werden; die Eisenbahn steigt dazu mittelst einer schiefen Ebene nach der Oberfläche auf oder es wird eine Vorrichtung angebracht, um den beladenen Wagen mittelst eines Krahns emporzuheben. Jeder Ziegelpfeiler erhält eine gusseiserne Deckplatte, auf der in gleichen Entfernungen 4 kurze, sehr starke gusseiserne Säulen stehen, welche den Boden und den Mantel des Ofens tragen, den innerhalb des Ziegelfutters befindlichen Theil des Ofenbodens aber frei lassen. Die Bodenplatte des Ofens besteht aus einem flachen Ring mit Flanschen, der breit und stark genug ist, um das feuerfeste Ofenfutter zu tragen und in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung von möglichst gleicher Grösse wie der Ofenquerschnitt hat. Diese Oeffnung wird durch eine schmiedeeiserne Fallthür geschlossen, die sich um einen Bolzen in Oesen an der Rückseite des Ofens drehen lässt. Geschlossen wird die Fallthür durch einen Riegel oder durch zwei Keile und viereckige Haken festgehalten. Auf diese Weise kann beim Ausblasen des Ofens der ganze Inhalt desselben bequem in die darunter befindliche Oeffnung fallen gelassen werden, wobei der Brennmaterialverlust ein möglichst geringer und die Abkühlung des Ofens, da die Fallthür offen gelassen wird, sehr rasch ist.

Was die Aufstellung der Kupolöfen betrifft, so sollen dieselben in einem besondern Raum in einer Reihe oder in zwei parallel einander gegenüber liegenden Reihen oder noch besser Rücken gegen Rücken, mit einem Gang dazwischen und der Windleitung darunter, rechtwinkelig auf die Scheidemauer gegen die Formerei aufgestellt werden. Die Plattform, von der aus die Oefen chargirt werden, soll ca. 2 Fuss über dem Niveau der Ofengicht liegen und in starker Construction aus Gewölben ausgeführt sein, die oben mit  $\frac{3}{4}$  Zoll starken, in Sand oder Mörtel eingebetteten gusseisernen Platten bedeckt sind. Als Hebevorrichtung für die Betriebsmaterialien in grösseren Giessereien ist ein auf der Plattform befestigter Dampfkrahn oder noch besser ein hydraulischer Aufzug zu empfehlen. Zum Zerbrechen des Eisens in gleichmässige Stücke von nicht über 5 — 6 Zoll Länge sollte in jeder grösseren Giesserei ein einfacher Dampf- oder Frictionshammer vorhanden sein. — Eine besondere, vielfach versuchte Form der Kupolöfen ist die von Jon. Ireland im Jahre 1858 patentirte, die sich durch grossen Schmelzraum, Anordnung einer Rast und zweier Reihen von Düsen in zwei verschiedenen Niveaus — die eine über, die andere



unter der Rast — auszeichnet. Als Resultate der Umänderung eines gewöhnlichen cylindrischen Kupolofens von ca. 3 Fuss Durchmesser nach Ireland's System ergab sich eine sehr geringe Kokersparniss (pro Tonne [2240 Pfd.] flüssiges Eisen wurden 313 Pfd. ausgezeichnete harter Newcastler Koks verbraucht). Das Schachtfutter schmolz aber an und unter der Rast rasch weg, der Betrieb und die Reparatur waren schwierig. Die Brennmaterialersparniss beim Ireland'schen Ofen scheint vorwiegend oder gänzlich der grossen Höhe desselben (gleich dem sechsfachen oder mehr des Durchmessers an der Rast) zuzuschreiben zu sein. Unter sonst gleichen Verhältnissen wird ein gewöhnlicher cylindrischer Kupolofen mit einer Reihe von zwei grossen Formen in Einem Niveau bei entsprechender Höhe und passender Construction ebenso viel Brennmaterial bei leichter Bedienung und weniger Reparaturkosten erfordern. Die angerühmte Brennmaterialersparniss von 30 — 50 Proc. kann nur im Vergleich mit einem ungewöhnlich schlechten Ofen erzielt worden sein, da der gewöhnliche Kupolofen an sich ein sehr vollkommener Apparat zur Erzeugung und Ausnutzung der Wärme ist. Denn wird der Schmelzpunkt des Gusseisens zu  $1260^{\circ}\text{C}$ . und die mittlere Lufttemperatur zu  $10^{\circ}\text{C}$ . gesetzt, so ist das Eisen um  $1250^{\circ}\text{C}$ . zu erhitzen. Da nun die Heizkraft von 1 Pfd. gutem trocknen Koks 7500 Wärmeeinheiten und die spec. Wärme von Gusseisen 0,13 beträgt, so kann 1 Pfd. Koks 46,15 Pfd. Gusseisen auf  $1250^{\circ}\text{C}$ . erhitzen, wobei die spec. Flüssigkeitswärme des Eisens vernachlässigt wird, wie es nach den Versuchen von Perrot gestattet ist. Es sind also theoretisch 49 Pfd. Koks zum Schmelzen von 1 Tonne (2240 Pfd. engl.) Gusseisen nöthig. Zum Verbrennen von 1 Pfd. Koks müssen aber 12 Pfd. Luft in den Ofen eingeführt werden, wenn aller Sauerstoff der Luft sich mit dem Kohlenstoffe verbinden könnte. Dies ist aber praktisch unmöglich; es müssen zur Unterhaltung einer vollständigen Verbrennung wenigstens 18 Pfd. Luft, oft noch viel mehr, eingeführt werden. Gewöhnlich braucht man 280 Pfd. Koks zum Schmelzen von 1 Tonne Eisen, wozu wenigstens 5040 Pfd. Luft in den Ofen eingeführt werden müssen. Da die spec. Wärme der Luft bei constantem Druck (nach Regnault) 0,237 beträgt, so kann 1 Pfd. Koks 25,4 Pfd. Luft bis zum Schmelzpunkt des Eisens erhitzen; für 5040 Pfd. Luft sind also 198,4 Pfd. Koks nöthig. Werden diese von obigen 280 Pfd. abgezogen, so bleiben 81,6 Pfd. Koks zum Erhitzen des Eisens sammt dem Ofen u. s. w. und für den unvermeidlichen Verlust durch die entweichenden Gichtgase; da zum Schmelzen von 1 Tonne Gusseisen nach dem Obigen 49 Pfd. Koks nöthig sind, so gehen nur  $81,6 - 81,49 = 32,6$  Pfd. Koks verloren; die Rechnung zeigt also, wenn sie auch keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen kann, dass sehr bedeutende Brennmaterialerspar-

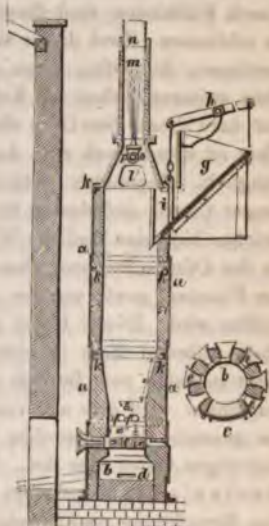


nisse bei einem gut construirten Kupolofen nicht zu erreichen sind. Allerdings entweichen auch bei den bestconstruirten und höchsten Kupolöfen die Gichtgase mit sehr hoher Temperatur; diese Wärme lässt sich aber nicht leicht ohne Störung des Ofenbetriebes zugut machen. Die beste Verwendung der Ueberhitze ist vielleicht noch die zum gründlichen Trocknen des Kokes. Eine andere Verwendung, die jedenfalls keine Unzuträglichkeiten hat, ist die zum Vorwärmen des Gusseisens. So wurde z. B. von der Ofengicht weg ein horizontaler Canal von ca. 2 Quadratfuss nach dem Schornsteine geführt, durch den die Gichtgase abzogen. Auf dem Boden dieses Canals wurde das in Stücke zerschlagene Gusseisen wie auf dem Herde eines Flammofens lose aufgeschichtet, bevor der Ofen in Betrieb gesetzt wurde. In diesem Canal wurde das Eisen, das je nach Bedarf in den Ofen gezogen wurde, bis fast zur Dunkelrothglut erhitzt. — Bei Anlage einer neuen Giesserei soll man Sorge tragen, möglichst wenig Wärme verloren gehen zu lassen, aber nicht nach Wiedergewinnung derjenigen streben, deren Entweichen durch die Gicht man nicht vermeiden kann. Zur Erzielung der möglichsten Ersparniss sind Hauptbedingungen eine angemessene Höhe des Ofens, hinreichende Luftzuführung und Anwendung heisser Gebläseluft; das Vorurtheil, dass letztere die Qualität des Eisens verschlechtere, verdient keine Berücksichtigung. Was das Gebläse betrifft, so genügt eine Pressung von 2—3 Zoll Quecksilber für alle Giessereizwecke, meist aber, namentlich für weichen Koks, eine bedeutend geringere. Von den Gebläsen ist der Ventilator in Anschaffung und Unterhaltung das billigste und liefert vielleicht ein bestimmtes Gewicht Luft von mässigem Druck mit nicht mehr Kraftaufwand als das Cylindergebläse. In vielen alten Giessereien werden noch Cylindergebläse mit Einem, meist doppeltwirkenden Cylinder verwendet; diese geben aber, wahrscheinlich weil die Austrittsöffnungen im Verhältniss zum Cylinderinhalt zu gross sind und kein Regulator von genügender Grösse vorhanden ist, stets einen ungleichmässigen Windstrom. Cylindergebläse mit 3 einfachwirkenden Cylindern mit einem Regulator, der aus einem vierten Cylinder mit einem belasteten Schwimmer auf der comprimirten Luft besteht, geben einen sehr gleichmässigen und starken Windstrom, und wenn sie mit durch Excenters bewegten Schiebern zum Oeffnen und Schliessen der Luftcanäle versehen sind und nicht zu rasch betrieben werden, erfordern sie durchaus nicht zu viel Kraft, sie sind aber in der Anschaffung kostspielig. Paarweise zusammenarbeitende horizontale doppeltwirkende Cylinder, die ausserhalb Englands viel verwendet werden, kommen auch in England immer mehr in Gebrauch. Auch verticale doppeltwirkende Cylindergebläse mit kurzem und raschem Hub sind im nördlichen England vielfach angewendet worden. Alle diese Gebläse geben trocknen Wind, nicht so

früher viel und jetzt noch zuweilen angewendeten Glockenschraubengebläse (Cagniardellen). Diese führen fortwährend theilchen in den Ofen, wo letztere Brennstoffverlust zur Folge

C. Kappesser <sup>1)</sup> beschreibt Woodward's (patentirten) Kuppelofen. Dieser Ofen, welcher seit seiner Erfindung zu 1865 in England in kurzer Zeit eine grosse Verbreitung gehabt, zeigt (Fig. 1 und 2) nachstehende Einrichtung: *a* cylinder, 14 Fuss hoher, aus  $\frac{3}{8}$  Zoll Eisenblech bestehender und 5 Zoll dick mit feuerfesten Steinen ausgekleideter Ofenschacht. *b* Herd mit Thür *c* zum Reinigen und dem Einblasen. *d* Luftdüsen, je nach der Grösse des Ofens 7—12 Stück, 5 Zoll aus Gusseisen und von rechteckigen Querschnitt. *e* zweite Düsenreihe, nach dem Querschnitt,  $1\frac{1}{2}$  Zoll innerer Durchmesser und 13—14 Zoll über der ersten, zum Anfachen des Feuers und zur Regulirung des Ofenbetriebes nach dem Grad der verlangten Produktion. *f* Betrichter von Gusseisen, mittelst Schieber *g* und Schieber *i* zu schliessen. *h* von Winkeleisen zur Verstärkung des gusseisernen Aufsatzes. *m* cylinder aus Gusseisenrohr. *n* Blechrohr, welches sich erweiternd. *o* Dampfrohr mit  $\frac{1}{2}$  Zoll innerer Weite mit  $\frac{3}{4}$  Zoll Ausströmungsöffnung *p* und einem

Fig. 1. Fig. 2.



zur Regulirung des Dampfstromes, welcher durchschnittlich 45 Pfd. Druck pro Quadratzoll ausübt. Beim Ausströmen des Dampfes wird ein lebhafter Luftzug durch die Düsen veranlasst und Minuten nach Beginn des Blasens fängt vor den Düsen schon das Schmelzen des Eisens mit Koks an. Als Hauptvorteile dieses Ofens vor den gewöhnlichen Kuppelöfen werden angegeben: einfache Bedienung bei Entbehrlichkeit des Gebläses und der Windleitungs-; leichte Regulirung der Dampfzuströmung und der damit zusammenhängenden Eisenproduktion; gleichmässiges Schmelzen und

C. Kappesser, Dingl. Journ. CLXXIX p. 150; Berg- u. hüttenm. 66 p. 126.



leichtere Reinigung der Düsen; 15—20 Proc. Brennmaterialersparung; weniger Belästigung durch Hitze und ausströmende Gase; Erzielung wohlfeilerer und besserer Arbeit.

Daalen's Feuerungsanlage (über welche unter *Feuerungen* berichtet werden wird) ist auch beim Kupolofenbetrieb verwendet worden. Robert Schmidt<sup>1)</sup> macht darüber folgende Mittheilung: Der eigentliche Schmelzraum desselben hat die gewöhnliche Einrichtung, die Zugluft bewegt sich von unten nach oben. Ueber dem Schmelzraume, aber mit einem weitem Abstand von der Achse desselben, sind zunächst drei Schächte zur Verkokung der Steinkohle angeordnet, welche mit Wind, der von oben einströmt, betrieben werden. Durch Füllkästen sind dieselben bequem mit Kohlen zu versehen und zu schliessen. Zwei dieser sich gegenüberliegenden Schächte sind dazu bestimmt, den Ofen, wenn er bereits im Gange ist, continuirlich und ohne weiteres Zuthun mit Koks zu versehen, wogegen der dritte Schacht nur dazu dient, dem Ofen die erste Koksfüllung zu geben. Durch eine Thür ist dieser auch zum Anfeuern bestimmte Schacht dem Heizer zugänglich. Gegenüber diesem Schacht befindet sich ein etwa 9 Fuss langer Canal, auf dessen Sohle für einige Zeit das Eisen gethan wird, welches hier eine ähnliche Wirkung wie in einem Flammenofen erfährt, da der Ofen selbst von oben geschlossen ist und das Eisen sowol von der Flamme, sowie von der abgehenden Feuerluft des Kupolofens getroffen wird. Dieser Canal geht nach den Canälen eines Dampfkessels über, während diese in einen Schornstein münden. Der Dampfkessel dient zugleich zum Betrieb des Ventilators. Bei dem Daalen'schen Kupolofen wird also alle vom Brennmaterial entwickelte Wärme nutzbar gemacht und ausserdem ist derselbe weniger feuergefährlich als die bisherigen Oefen der Art. Was die Ersparniss bei Anwendung eines Daalen'schen Kupolofens betrifft, so hat der Erfinder solche durch eine Berechnung nachzuweisen gesucht, deren Hauptresultate wir hier schliesslich noch mittheilen wollen. Er geht dabei von einem jährlichen Eisenconsum von 30,000 Ctr. aus, setzt den dazu nöthigen Koks = 15 Proc. (nach alter Methode) = 4500 Ctr. und den Preis desselben = 2550 Thlr. Er berechnet nun, dass durch Anwendung der billigen Steinkohle, durch vollkommnere Verbrennung derselben, durch die kostenlose Dampferzeugung, durch verminderten Eisenabbrand und endlich durch verminderten Kalksteinzusatz bei Anwendung seines Ofens die Summe von 4440 Thlr. erspart werden könnte, wobei die Mehrkosten desselben bereits in Abzug gebracht sind.

Pütsch u. Ziebarth<sup>2)</sup> construirten einen Schmelzofen

1) Robert Schmidt, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 196.

2) Pütsch u. Ziebarth, Dingl. Journ. CLXXX p. 488.



zum Schmelzen des zur Emaillirung von Eisenwaaren erforderlichen Emails, der auf Gasfeuerung und dem Regenerativprincipe beruht.

Bell u. Luthy<sup>1)</sup> beschreiben ein Verfahren zur Darstellung dichter Metallgüsse aus Bessemermetall. Hierzu wird nach einer durch Zeichnung erläuterten Einrichtung rings um den Strom des flüssigen Metalls unmittelbar vor seinem Eintritt in die Form ein luftleerer Raum hergestellt, um den Zutritt der Luft abzuhalten und die bereits absorbirten Gase zu entfernen.

E. F. Dürre<sup>2)</sup> (in Gleiwitz) hat seine Aphorismen über Giessereibetrieb<sup>3)</sup> fortgesetzt. (Unserer Meinung nach gehört die unendlich lange Abhandlung eher in ein selbständiges Werk als in eine Zeitschrift. D. Red.)

Stentz<sup>4)</sup> (in Gleiwitz) giebt in einer eingehend gehaltenen Abhandlung ein Bild über die Formerei in England, namentlich in Bezug auf Anwendung von Maschinen.

Um Gusseisen so zu härten, dass es für viele Zwecke den Stahl ersetzen kann, soll es nach Th. H. Jenkins<sup>5)</sup> (in Neuyork) auf Kirschrothglut erhitzt, gehämmert, wieder auf Kirschrothglut erhitzt, aus dem Feuer herausgenommen und mit einer pulverförmigen Mischung von 7 Th. Cyankalium und 1 Th. Holzkohle bestreut werden. Dann wird das Eisen wieder in das Feuer gebracht, bis das Pulver verschwunden ist, wobei aber die Temperatur wieder bis zur Kirschrothglut gesteigert werden muss und endlich in ein Bad von 1100 Th. Wasser, 32 Th. Schwefelsäure, 5 Th. Salmiak und  $7\frac{1}{2}$  Th. Kochsalz getaucht.

Weil's Verfahren des Verkupferns von Gusseisen<sup>6)</sup> ist von Payen, Chevallier und Gaultier de Claubry<sup>7)</sup> geprüft worden. Der Bericht lautet auszugsweise wie folgt: Es ist bekanntlich leicht, Eisen mit einer dünnen Kupferschicht zu überziehen. Taucht man ein abgebeiztes Stück Guss- oder Schmiedeeisen oder Stahl in die Lösung eines Kupfersalzes, so schlägt sich das Kupfer auf dem

1) Bell u. Luthy, London Journ. of arts 1865 November p. 275; Dingl. Journ. CLXXIX p. 360; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 295.

2) E. F. Dürre, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 33, 63, 65, 131, 150, 167, 189, 214, 223, 259, 282, 292, 300, 317, 345 u. 360.

3) Jahresbericht 1865 p. 85.

4) Stentz, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1865 p. 682; Polyt. Centralbl. 1866 p. 975.

5) Th. H. Jenkins, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 268.

6) Jahresbericht 1865 p. 72.

7) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 649; Dingl. Journ. CLXXIX p. 372; Polyt. Centralbl. 1866 p. 549; Polyt. Notizbl. 1866 p. 189; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 64; Chem. Centralbl. 1866 p. 511.

Wagner, Jahresber. XII.

Eisen nieder in demselben Verhältnisse, wie sich letzteres in der Flüssigkeit löst; die Verkupferung ist aber unvollständig und nicht fest anhaftend. Doch wird dieses Verfahren nach Dumas' Vorschlag zum Vermessingen der Nägel angewendet, indem man die so verkupferten Gegenstände in einem Gemisch von Kohlenpulver und Zinkoxyd zur Rothglut erhitzt. Seit 1864 wird das Oudry'sche Verfahren<sup>1)</sup> viel angewendet, namentlich für Monumente und der Luft ausgesetzte Ornamente. Das Verfahren besteht darin, dass man die gusseisernen Gegenstände mit mehreren Schichten Oel und Mennige überzieht und darauf eine Graphitschicht bringt, welche die Oberfläche leitend machen soll; dann kann man leicht mittelst einer Batterie aus einer Kupfervitriollösung eine mehr oder weniger dicke Kupferschicht auf das Eisen niederschlagen. Die dazwischen liegenden Anstriche gestatten aber hierbei kein directes Anhaften des Kupfers an das Eisen. Weil hat es nun dahin gebracht, unmittelbar auf dem Gusseisen eine ununterbrochene, sehr fest anhaftende Kupferschicht niederzuschlagen, deren Dicke durch die gewöhnlichen galvanoplastischen Verfahren vergrößert werden kann. Chevallier und Gaultier de Claubry haben das Verfahren bereits geprüft; in Payen's Laboratorium wurden in einem Sandsteingefäß (man kann auch ein mit Guttapercha gefüttertes Holzgefäß anwenden) in 4 Liter Wasser 750 Grm. Seignettesalz und 400 Grm. käufliches Aetznatron gelöst; andererseits hatte man 175 Grm. Kupfervitriol in 1 Liter Wasser gelöst, goss diese Lösung in die erstere und erhielt so eine blaue helle Flüssigkeit von 19° B. bei 20° C. Das Gusseisen wurde in filtrirtem Seinewasser abgebeizt, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt war, dass es 2° B. zeigte, nach 10 Minuten herausgezogen und in eine schwache Lösung (1° B.) von Aetznatron gebracht. (Nach späteren Versuchen wird das für den Erfolg der Operation so wichtige Abbeizen besser in einer Lösung ausgeführt, die 8—10 Proc. Schwefelsäure enthält und in der man die Gegenstände  $\frac{1}{2}$  Stunde lang lässt, worauf man sie in fließendem Wasser wäscht und dann in die Kupferlösung bringt.) Am andern Tage wurde der Gegenstand mit der Drahtbürste gebürstet, mit einem dicken Zinkfaden umwickelt und so in das Kupferbad gehängt. Nach 24—48 oder noch besser 72 Stunden war die Verkupferung sehr schön und die Gegenstände konnten gewaschen und mit der Messingdrahtbürste gebürstet werden, ohne dass sich die geringste Menge des Kupferniederschlages ablöste. Die oben erwähnten Verhältnisse, die sehr gute Resultate geben, entsprechen 2 Aeq. Weinsteinsäure auf 1 Th. Kupferoxyd. Bei dieser Verkupferungsmethode scheint die galvanische Wirkung eine Rolle zu spielen, welche durch den Contact des Eisens und

1) Jahresbericht 1864 p. 67.



Zinks in der alkalischen Lösung entsteht, wie klein auch die Berührungsfläche zwischen beiden Metallen sei. Weil giebt diese Wirkung zu, weist aber auch auf mehrere Thatsachen hin, aus denen er schliesst, dass auch eine mehr rein chemische Reaktion stattfinden und auf das günstige Resultat einwirken müsse. Allerdings wird man weder in Payen's Beobachtungen noch in Gaultier de Claubry's und Chevallier's sorgfältigen Versuchen hinreichende Grundlagen finden, um über die industrielle Zukunft dieses Verfahrens zu urtheilen; jedenfalls scheint dasselbe aber geeignet, beim Verkupfern des Gusseisens ein stärkeres und vollständigeres Anhaften der Kupferschicht zu bewirken, als man bis jetzt ermöglichen konnte.

Auch P. Bolley<sup>1)</sup> liess Versuche über Weil's Verkupferungsmethode anstellen. Es wurden viele grössere Gusseisengefässe verkupfert, die nur auf der Innenseite eine Kupferschicht erhalten sollten. Als Beize für die Gefässe wurde Wasser mit 2—3 Proc. Schwefelsäure angewendet und die Kupferlösung nebst einigen Zinkstreifen hineingebracht. Die Kupferschicht war blank, hellroth, festhaftend, glätter als die Gusswand und hielt starke mechanische Reibung aus, ohne zerstört zu werden.

Nicollé<sup>2)</sup> liess sich sein Verfahren des Verkupferns und Versilberns von Eisen patentiren, welches einfach darin besteht, dass man das zu überziehende Eisen vorher in einem Zinnbade verzinnt.

Zur Verwerthung der Abfälle von Weissblech sind bekanntlich verschiedene Methoden<sup>3)</sup> vorgeschlagen worden. J. Fuchs<sup>4)</sup> hat nun dieselben eingehend geprüft und dabei ein durchaus negatives Resultat erhalten, indem dieselben einerseits in der Praxis grosse Schwierigkeiten darboten, andererseits aber bei der auf die erhaltenen Resultate gestützten Calculation jede Rentabilität in Frage stellten. Dagegen fand er eine Methode, die sowol, was die Einfachheit der dabei nöthigen Manipulationen und die Sicherheit der vorkommenden Reaktionen, als auch die Rentabilität des Verfahrens anbelangt, allen billigen Ansprüchen genügen dürfte; dieselbe gründet sich auf die Eigenschaft des metallischen Eisens, bei Gegenwart von Zinn mit Salzsäure behandelt, nicht eher angegriffen zu werden, bis alles Zinn aufgelöst ist. In thönernen Säuregefässen, wie solche von mehre-

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 58; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 248.

2) Nicollé, Bullet. de la société chim. 1866 Septbr. p. 249.

3) Jahresbericht 1857 p. 32; 1859 p. 128.

4) J. Fuchs, Breslauer Gewerbeblatt 1865 No. 25; Dingl. Journal CLXXIX p. 83; Polyt. Centralbl. 1866 p. 203; Polyt. Notizbl. 1866 p. 22; Württemberg. Gewerbebl. 1866 p. 20; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 14.





und ergaben

50 Pfd. Schwarzblech, im Werthe von 1 Thlr. pr. Ctr. . .	1 Thlr. 24 Sgr.
10 " Zinn, im Werthe von 10 Sgr. pr. Pfd. . . . .	3 " 10 "
	<hr/> 5 Thlr. 4 Sgr.

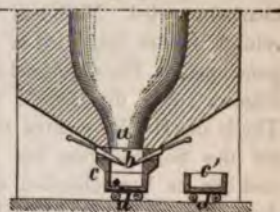
Bei 100 Pfd. Abfällen wird somit ein Bruttogewinn von 1 Thlr.  $\frac{1}{4}$  Sgr. erzielt.

### B. Stabeisenerzeugung.

A. Chenot<sup>1)</sup> sucht Stabeisen und Stahl direct im Hohofen zu erzeugen<sup>2)</sup>. Fig. 3 giebt den untern Theil des Ofens (die Rast mit dem Gestelle).

Das Aufgeben der Beschickung geschieht auf gewöhnliche Weise. Die Erzsätze werden nach dem Grundsatz geregelt: giebt eine bestimmte Erzsicht Roheisen, so giebt ein grösserer Erzsatz Stahl, ein noch grösserer aber Stabeisen; bei einer übersetzten Erzsicht endlich geht alles Eisen in die Schlacken. Der neue Ofen muss mit-

Fig. 3.



in mit kaltem Gange durch Uebersetzen der Gichten mit Erz betrieben werden, woraus folgt, dass das Metall in der Höhe der Düsen *bb* in sehr geringem Grade oder gar nicht gekohlt, oft selbst nur unvollkommen reducirt, nie aber geschmolzen vorkommt. Durch die dort herrschende hohe Temperatur und den überschüssigen Sauerstoff schweisst das Metall, wird vollständig gereinigt und legt sich in dem Eisenkasten oder Herd *c* in Form einer Luppe an, welche der bei Rafsirherden und catalonischen Feuern erhaltenen ähnlich ist; gleichzeitig werden die verschlackten und durch hinzugegetretenes Eisenoxyd sehr leichtflüssig gewordenen Gangarten zur gehörigen Zeit, sobald sie das passende Niveau gelangt sind, durch die zu diesem Zwecke in den Seiten des Eisenkastens angebrachten Löcher abgestochen. Hat die Luppe das geeignete Volum erlangt, was der Arbeiter durch Einführen eines Eisenstabes oder eines Formstachels durch die Düsen erkennt, so stellt er den Wind ab oder vermindert ihn wenigstens und breitet zum Ausbrechen der Luppe. Die Einrichtung des gedachten Eisenkastens ist besonders zur Erzeugung grosser Stücke geeignet und

1) A. Chenot, Génie industriel 1866 Mars p. 117; Dingl. Journal LXXX p. 363; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1000; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 380.

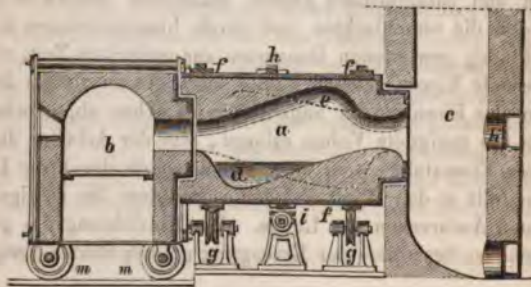
2) Jahresbericht 1857 p. 6; 1858 p. 41; 1859 p. 46, 50 u. 51.



keineswegs von der besondern Fabrikationsmethode bedingt; man kann ebenso gut einen feststehenden Eisenkasten oder Herd mit beweglichen Seiten oder jede beliebige andere praktisch bewährte Einrichtung wenden. Bei der in der Abbildung angegebenen ist der Herd auf Rollen *d* beweglich, und seine obere Fläche, sowie das Obergestell *a* des Ofens wird durch beständig zu- und abfließendes Wasser kühl erhalten, um die Deformation und die Adhärenz dieser Stücke zu verhindern. Soll die Luppe aus dem Ofen genommen werden, so schiebt man einen Reserveherd *c'* vor, welcher den auszuwechselnden Eisenkasten vor sich hin stößt und dessen Platz einnimmt; dann lässt man das Gebläse wieder an, worauf sofort die Bildung einer neuen Luppe beginnt, hebt die Luppe aus dem Eisenkasten *c* heraus und bringt sie auf den Zängeapparaten, mittelst deren sie auf die gewöhnliche Weise bearbeitet wird. Nachdem der geleerte Eisenkasten nöthigenfalls gereinigt worden ist, wird er an den vorher von dem Eisenkasten *c'* eingenommenen Platz gebracht. Die Form, die Zahl und das Stechen der Düsen, sowie die Gestalt und Einrichtung der sämtlichen übrigen Theile des Herdes richten sich nach den besonderen Fällen; sie müssen auf das Sorgfältigste mit Berücksichtigung praktischer Erfahrung und der im Vorstehenden ausgesprochenen Grundsätze bestimmt werden. Was die oberen Theile des Ofens, Rast, Schacht u. s. w. antrifft, so sind dieselben von keiner grössern Wichtigkeit, als bei der Darstellung des Roheisens, sodass das neue Verfahren bei bereits vorhandenen Hohöfen ohne Weiteres angewendet werden kann.

Menelaus<sup>1)</sup> (in Edinburgh) construirte einen rotirenden Puddelofen, der als eine Verbesserung des ähnlichen Ofens

Fig. 4.



1) Menelaus, Génie industriel 1865 Octbr. p. 194; Dingl. Jour. CLXXIX p. 153; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 125; Polyt. Central 1866 p. 596.



Bessemer<sup>1)</sup> zu betrachten ist. Die Leitung des Betriebes dieser Oefen ist so leicht, dass derselbe von der Geschicklichkeit und den praktischen Kenntnissen des damit betrauten Arbeiters nicht allein unabhängig ist, sondern dass sich in dem Ofen auch Gänge von 300—350 Kilogr. Schwere ebenso leicht behandeln lassen, wie dergleichen von sehr geringem Gewicht, während ein einziger Mann gleichzeitig zwei Oefen besorgen kann. Der neue Ofen besteht in einem drehbaren Raume von einer solchen Form des Innern, dass er zwei durch einen hohlen Ring oder eine Kehle verbundene Behälter oder Seitenkammern bildet; der hohle Ring ist zur Achse des Ofens geneigt, sodass das in Arbeit genommene Metall hin und her bewegt, gewissermaassen geschüttelt werden kann, ohne dass es nach hinten zu fließen im Stande ist. Erforderlichen Falls kann der Ofen leicht von seiner Unterlage herab genommen werden, sodass das Eisen oder der Stahl sich ausgießen lässt. Seine Einrichtung ergibt sich aus der betreffenden Abbildung (Fig. 4), welche ihn im Längendurchschnitt darstellt. Der eigentliche Ofen, *A*, liegt zwischen dem beweglichen Feuerraum *F* und der Esse *C*; sein Inneres hat eine mehr oder weniger concave Form. Um das Metall während der Arbeit in hin- und hergehender Bewegung zu erhalten und dabei jedes Rutschen nach hinten zu vermeiden, hat der innere Ofenraum an jedem Ende zwei, durch einen hohlen, zur Drehungsachse geneigten Ring oder eine Kehle mit einander verbundene Behälter *a* und *a'*. Diese Behälter oder Hohlräume sichern den Erfolg der Arbeit und bilden somit den wichtigsten Theil der von dem Erfinder eingeführten Verbesserungen. Die punktirten Linien geben die Bewegung, welche dem zu puddelnden Metalle mitgetheilt werden kann, hinlänglich deutlich an. Der Ofen lässt sich, wie man aus der Abbildung ersieht, mittelst der seinen Metallmantel umgebenden Ringe *g, g* auf den Rollen *G* drehen, indem der Apparat mittelst des helicoidalen Rades *R* durch die eingreifende endlose Schraube *V* in Bewegung gesetzt wird. Die in der Essenwand der Mündung des Ofens gegenüber angebrachte Thür *c* ist zur Einführung irgend eines Gezähes bestimmt, mittelst dessen das Metall, wenn es erforderlich ist, umgerührt wird; gleichzeitig dient sie als Schauloch zur Beobachtung des Ganges der Arbeit. Der Herd oder Feuerraum *F* ruht auf den Rollen oder Rädern *f, f*, welche auf einer kleinen, vor dem Ofen befindlichen Eisenbahn laufen, lässt sich also zur Erleichterung des Betriebes nach beiden Seiten hin bewegen.

J. Chatelain<sup>2)</sup> liess sich (für Frankreich) ein Verfahren zur

1) Jahresbericht 1859 p. 27.

2) J. Chatelain, Génie industriel 1866 Juillet p. 32; Dingl. Journ. CLXXI p. 446.

Ueberführung von altem Schmiedeeisen und von Koksroheisen in verkäufliches Stabeisen patentiren, hinsichtlich dessen auf die Abhandlung verwiesen sei.

W. Wedding<sup>1)</sup> macht Mittheilung über die Ursachen des Bruches schmiedeeiserner Wellen. Angestellte Versuche haben ergeben, dass das Krystallinschwerden des Eisens nicht durch Stoss und Erschütterung, sondern dadurch stattfindet, dass z. B. bei einer Welle, deren eines Ende aufliegt und das andere freie Ende mit einem Gewichte belastet wird, die Fasern des obern Theils verhältnissmässig durch die Durchbiegung ausgedehnt und die untern zusammengedrückt werden. Beim Rotiren der Welle geschieht dieses abwechselnd, die Fasern werden zerstört und es entsteht ein Bruch. Bei plötzlichem Bruche brechen die Fasern kurz ab und verlieren das faserige Ansehen; wo eine wirklich krystallinische Textur sich zeigt, ist das Eisen bereits krystallinisch gewesen und es nicht erst geworden.

### C. Stahlerzeugung.

#### I. Bessemer's Verfahren.

Tunner<sup>2)</sup> berichtet über die neuen Erfahrungen im Bessemern mit Rücksicht auf die ähnliche Arbeit von Wedding<sup>3)</sup>. In England ist die jährliche Erzeugung von Bessemermetall grösser, in Frankreich und Deutschland wenigstens ebenso gross als in Schweden. Man verwendet die besseren reineren Sorten des Koksroheisens, schmilzt dieselben im Flammenofen um, fügt zum schliesslichen Carbonisiren 10—20 Proc. Spiegeleisen, aber jetzt mit der Modification zu, dass nach dem Hinzugeben des letztern der Wind nicht mehr hindurchpassirt, sondern das Gemenge sofort ausgegossen wird, wobei die Anwendung eines beweglichen Ofens eine nothwendige Bedingung ist. — Das englische Bessemermetall ist von geringerer Qualität als das schwedische und fast nur in seinen weichen, dem Feinkorneisen ähnlichen Varietäten, zu verwenden, während man in Schweden, zum Theil wenigstens, dem Gussstahle gleiches Bessemermetall erhält. Die englischen Blöcke sind im Ganzen dichter als die schwedischen, aber doch nicht frei von Blasen an Rand und Boden; wegen ihrer grössern Dichte und mindern Reinheit schweissen englische Blöcke weniger leicht als die gleich bar-

1) W. Wedding, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1865 p. 50; Dingl. Journ. CLXXVII p. 326; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 52.

2) Tunner, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 173; Chem. Centrbl. 1866 p. 525.

3) Jahresbericht 1864 p. 76.



ten Produkte der Frischherde und Puddelöfen. Um blasenfreie Güsse zu erhalten, scheidet man wol die Unreinigkeiten absichtlich weniger ab; es leidet dann aber die Schweissbarkeit, namentlich an den mechanisch stark verunreinigten Kopfenden der Rohgüsse. Ein wesentlicher, in England, Frankreich und Schweden gemachter Fortschritt ist die Anwendung bis 120 Ctr. schwerer Chargen, da die Flüssigkeit des Bessemermetalls um so leichter zu erreichen ist, mit je grösseren Massen man arbeitet. — Die von Frankreich ausgegangene Bewegung der Biene durch Dampfkraft bei solchen grossen Chargen ist eine sehr wesentliche Verbesserung, dagegen kommt man von der selbstthätigen Windsperre wieder mehr ab (z. B. bei Heft), weil die Windregulirung durch die Hand des Arbeiters sicherer geschehen kann, auch die Windsperre vielen Verunreinigungen ausgesetzt ist, sowie auch Reibung und Windlässigkeit verursacht. — Zur Beurtheilung des Ofenganges möchte die Beobachtung der Flammen und Funken und am sichersten eine Schöpf- oder Spiessprobe ein besseres Anhalten geben als die Spectralanalyse. — Dass ein gares, graues, aber manganhaltiges phosphor- und schwefelsaures Koksroheisen, wie Wedding angiebt, das beste Material sei, ist Irrthum, da die innerösterreichischen grauen und halbirten Holzkohlenroheisensorten ein ganz vorzügliches Material sind. Nur das ganz weisse Roheisen zeigte sich schlecht, wird sich aber vielleicht bei Anwendung von heissem Wind besser machen. In Innerösterreich lag die erste Schwierigkeit bei Einführung des Bessemerens in der Ungeübtheit des Arbeiterpersonals, und sie ist zum Theil noch nicht überwunden. Die ursprüngliche Unhaltbarkeit der Thonformen (Form) beim englischen Ofen ist vermindert, seit man aus fettem Thon gepresste, gehörig lufttrockene, 18—66 Stunden gebrannte und mehrtägig abgekühlte Formen darstellt und sie vollkommen dicht in den Boden einsetzt, damit zwischen Form und Bodenmasse der Wind nicht durchdringt. Muss eine neue Form eingezogen werden, so reinigt man die Bodenmassen von Schlackenansätzen, setzt die neue Form ein und stampft neue Bodenmasse auf, wozu, incl. Anwärmens, 4—6 Stunden Zeit vergehen. Ungleich weniger Anstände hat der schwedische Ofen in dieser Beziehung verursacht. Die Erhaltung der beiden Ofenwände war bei beiden Oefen nicht schwierig. Ein zu gares, seinen Graphit nur schwierig aufnehmendes Roheisen wird in der ersten Periode vor den Formen zu dickflüssig, verlegt dieselben, die Schlackenbildungsperiode dauert so lange, es entsteht nicht die hinreichende Temperatur, um die aufgeworfenen Schlackenperlen flüssig zu erhalten, die Entkohlung durch die Schlacken bleibt aus und es kann durch Verstopfen der Formen der Process ganz erstickt werden. — Es ist zweckmässiger, das Hohofenroheisen erst in eine Pfanne abzusteichen, als direct in den Bessemerofen laufen zu lassen, weil man in ersterer die Unreinig-



keiten abziehen und ihren Inhalt bestimmen kann. Auch bildet sich weniger Schaleneisen in der Pfanne als in der Laufrinne. Im schwedischen Ofen ist die Menge des Auswurfs geringer als im englischen, in beiden aber die Windregulirung nach einem Manometer die Hauptsache. — Bei reinerem Holzkohlenroheisen verdient die schwedische Bessemermethode den Vorzug; sie ist einfacher und billiger, man kann mit der gleichen Betriebskraft für das Gebläse nahe das doppelte Quantum an Roheisen per Charge in Arbeit nehmen, die Formen leiden weniger und das Giessen aus dem Stahlkessel kann in beliebig kurzer Zeit vorgenommen werden.

Gewährt zwar die englische Methode grössere Sicherheit als die schwedische, ihrer Natur nach, so hat man doch in Schweden für die Praxis völlig befriedigende Resultate erlangt. — Eine Hauptsache für die Praxis bleibt das genaue Sortiren des erzeugten Stahls, indem man von jeder Charge im Beginn des Gusses eine Probestange von gleichbleibenden Dimensionen giesst, diese nach dem Erkalten zerbricht und die Qualität nach dem Verhalten beim Brechen nach Textur, Farbe und Glanz des Bruches beurtheilt. Ein weniger verlässliches Anhalten giebt die Untersuchung auf Schmiede- und Schweissbarkeit, sowie die Eggertz'sche Kohlenstoffprobe<sup>1)</sup>. Neben dem Sortiren kommt es zur Erlangung eines befriedigenden Resultats darauf an, alle Feinheiten beim Giessen des flüssigen Metalls zu kennen. — Während bei dem Herbeischaffen des flüssigen Roheisens in den Bessemerofen eine Zeitersparniss von wenigen Minuten keinen besondern Werth hat, so haben beim Eingiessen des flüssigen Stahls in die Form schon Bruchtheile einer Minute Einfluss, indem hierdurch die Eingüsse besser gelingen und weniger Schalen im Kessel zurückbleiben. Die Menge der letzteren hängt überhaupt noch ab von dem Grad der Gare des Roheisens, der Menge des zugeführten Windes, der absoluten Grösse der Charge und dem Grad des Anwärmens des Kessels. Durch das Giessen weniger, dafür grosser Blöcke lässt sich eine wesentliche Verminderung der Abfälle erzielen; je grösser ursprünglich der Block, desto besser ist unter übrigens gleichen Umständen das Endprodukt und scheint die Wirkung des Dampfhammers günstiger als die der Walzen zu sein. — 6—8 Proc. der Abfälle lassen sich ohne Schwierigkeit wieder zugute machen. Die Ursache der schwierigen Verwerthung der Schalen liegt hauptsächlich in ihrem ungleichen Aggregatzustande und theilweise auch in ihrer Unreinheit. Am besten formt man sie in noch möglichst heissem Zustande unter einem schweren Hammer zu Masseln, welche in Herden oder Oefen eine Schweisshitze erhalten und dann unter Hämmern und Walzen ausgereckt werden. Der nicht schweisende Abfall

1) Jahresbericht 1863 p. 20.

hiervon kommt in den Eisenhohofen oder Frischherd. Die bisherigen Fortschritte beim Bessemern in Innerösterreich sind derartig befriedigend gewesen, dass man damit umgeht, diesen Process auch zu Reschitz im Banat, zu Wilkowitz in Mähren und zu Präanali in Kärnten einzuführen.

Auch E. André<sup>1)</sup> schildert die Fortschritte beim Bessemern. Die Frischbirnen haben auf *englischen* und *schottischen Werken* im Wesentlichen noch die alte Gestalt, nur ist der scharfe Vorsprung am Halse weggelassen, damit man durch denselben die Formmündungen übersehen kann. Die Birnen fassen 3—10 Tonnen. In Wednesbury hat sich eine geringere Formenzahl am Boden an der Peripherie (8 Stück), nicht in der Mitte, jede mit 9 Löchern, als vollkommen ausreichend bewährt. Die Formen werden nicht mehr in den Boden des Windkastens eingeschraubt, sondern nur eingesteckt und während des Anwärmens durch eiserne Klammern gehalten, welche nach demselben wieder entfernt werden. Die Windabspernung ist fast überall eine selbstthätige und die Gebläse sind liegende mit Kantschukringen, statt mit Ventilen. Die Ringe leiden sehr durch die Wärme und das Schmieröl und sind aus verschiedenen Fabriken von sehr verschiedener Qualität. Das Kippen der Birne erfolgt meist durch hydraulischen Druck, und auf dem neuesten Werke zu Crewe bei Manchester sind auch die zum Transport der Formen und Gussblöcke nöthigen Krahne hydraulische. An mehreren Orten hat man den Accumulator gespart und zur Verringerung der Stösse bei plötzlichem Abschluss des Kraftwassers im Accumulator der Glasgower Anlage ein compressibles Luftkissen hergestellt, dessen Grösse durch eine neben dem Accumulator stehende kleine Dampfluftcompressionspumpe einerseits und durch Luftablasshähne andererseits beliebig regulirt wird. Die Flammenöfen zum Umschmelzen des Roheisens haben eine sehr breite Fuchsbrücke zur Aufnahme der ganzen Charge, welche in den Sandherd hinabschmilzt, der in der Mitte mit geringer Einsenkung gegen die Seitenwand, an der sich der Abstich befindet, sumpftartig vertieft ist. Zur Vermehrung der Oberfläche bogenförmig gekrümmte Rostbalken nehmen in Kerben die Traillen auf. Die älteren Werke sind meist zu enge gebaut; sehr musterhaft ist die geräumige und doch übersichtliche Anlage in Glasgow. Als Roheisen wendet man an Silicium nicht zu armes, graues, nicht ganz feinkörniges, weiches Cumberlander Hämatitroheisen No. 3 oder  $2\frac{1}{2}$  der englischen Scala (No. 1 ist das ganz schwarze graphitische und No. 4 das feinkörnige, dem

1) E. André, Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1866 XIII p. 193; Dingl. Journ. CLXXXII p. 170; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 225.



halbirten sich annähernde Roheisen) an, welches 4,50 Si, 3,30 Graphit, 0,08 chem. geb. C., 0,04 Phosphor, 0,09 Schwefel und 0,57 Mangan enthält. Dieses Eisen erreicht die zum Bessemern zulässige Maximalgrenze im Schwefel- und Siliciumgehalt; die Minimalgrenze des letztern dürfte bei 1,5—2 Proc. sein. Der Phosphorgehalt bleibt weit unter der zulässigen Maximalgrenze, welche von Bessemer zu 0,2 Proc. angegeben, zu Hörde aber zu 0,06 Proc. gefunden ist. Siegerer Spiegeleisen dient überall als Zusatz Eisen. Als feuerfestes Futter für die Birnen verwendet man noch überall Ganister von Sheffield; der Hals der Birne wird mit Ziegeln ausgemauert. Der Stopfen der Gusskessel aus gebranntem feuerfesten Thon befindet sich an einer mit Thon umhüllten Eisenstange und passt in eine Oeffnung am Boden, welche mit gebranntem Thon ausgefüttert ist. Frischer Thon, der nur angewärmt wird, hält sich nicht. Nachdem der Verf. von den Apparaten und Materialien geredet, geht derselbe zu dem Betrieb (Vorarbeiten, Verblasen, Giessen, Nacharbeiten) über und bespricht schliesslich die Verarbeitung des Bessemerstahls, nämlich das Vorhämmern und Fertigmachen (Fertighämmern und Walzen zu Schienen, Bandagen und Blechen). Beim Verblasen wird empfohlen, das Anwärmen der Birne statt durch Koks durch Gas nach Art des Frischgefässes beim Parry'schen Process zu Ebbw Vale vorzunehmen. Ein auf Rädern laufender kleiner Generator von 6—7 Fuss Höhe und  $2\frac{1}{2}$  Fuss Durchmesser liefert das Gas, welches mittelst mehrerer oder einer Düse kurz vor dem Eintritt in das Gefäss verbrannt wird. Man vermeidet dabei die Nasenbildung durch die Koksasche. Von grösster Wichtigkeit für die Güte des sehr zum Steigen geneigten, ohnehin nie blasenfreien Stahls ist der schnelle und dichte Verschluss der Gussformen durch einen Blechdeckel, darauf Formsand, dann eine 1 Zoll dicke Eisenplatte, welche festgekeilt wird. Durch ein schnelles Giessen vermeidet man auch bei genügender Vorwärmung des Gusskessels die nur als Abfälle zu betrachtenden Stahlschalen. Ein zu schnelles Giessen lässt den im Stahl mechanisch eingeschlossenen oder sich noch entwickelnden Gasen nicht Zeit zu entweichen. Am besten füllt man die Formen schnell bis zur Hälfte mit vollem Strahl und mässigt dann letztern. Das Giessen mit aufsteigendem Strom hat sich nicht bewährt. Die jährliche Gesamtproduktion an rohen Stahleingüssen beträgt in England an 630,000 Ctr. engl. Abgesehen von den gehämmerten Maschinentheilen, wozu der Bessemerstahl ganz vorzüglich ist, beruht seine Zukunft hauptsächlich auf seiner Verwendbarkeit zu Schienen und Bandagen. Zu feineren Arbeiten ist derselbe nur unter besonders günstigen Verhältnissen geeignet.



Krieger<sup>1)</sup> theilt seine Ansichten über den Bessemerprocess mit Beziehung auf die übrigen Stahlerzeugungsmethoden mit. Seiner Meinung nach sei das Bessemeren weniger dazu geeignet, die Gussstahlbereitung in Tiegeln, als den Puddelprocess zu ersetzen. Derselbe bilde derart einen Zwischenprocess zwischen beiden, dass einzelne bis jetzt einestheils aus Schmiedeeisen oder Puddelstahl, anderntheils aus Gussstahl angefertigte Gegenstände in Zukunft besser als jene, billiger als diese und doch ebenso zweckentsprechend aus Bessemerprodukten hergestellt werden können. Um durch das Härten des Stahls mit der grössten Härte die grösste Elasticität zu erzielen, bedürfe es eines durchaus gleichmässigen Materials und einer bis ans Empfindliche grenzenden Zuverlässigkeit. Diesen Bedingungen entspricht der Tiegelguss auf dem praktisch sichersten Wege, nämlich dem des vorhergehenden Prüfens und Sortirens des dazu angewandten Materials, welches gestattet, je nach der zu erzielenden Stahlsorte die erforderliche Qualität und Härte, wenn achtsam verfahren wird, mit Bestimmtheit zu erhalten. Man kann dem durch den Frischprocess gereinigten Roheisen den erforderlichen Kohlenstoff zuführen, Schlacken-theile aussondern und bei der angewandten hohen Temperatur dem Stahl die grösste Homogenität geben. Was nun den Bessemerprocess anbetrifft, so stimmen sämtliche darüber eingegangene Berichte aus Schweden, Oesterreich und England darin überein, dass zwar die Flammerscheinungen, namentlich gegen das Ende, einen ziemlich zuverlässigen (aber auch nur den einzigen) Anhaltepunkt geben, aber nur dann, wenn die aus den dabei erhaltenen Produkten anzufertigenden Gegenstände in Bezug auf Härte und Qualität einen möglichst weiten Spielraum lassen. Dagegen fehlt, wenn es sich um Darstellung eines mehr oder gar vollständig gleichartigen Stahls handelt, jeder sichere Anhaltepunkt für die rechtzeitige Einstellung des Processes. Zwar hat Bessemer durch einen Nachzähler die Windzuleitung reguliren wollen, aber die Ungleichmässigkeit des Roheisens gestattet solches nicht genügend. Nur die reineren und zwar die grauen oder die denselben nahe stehenden reinen halbirtten Roheisen sind für den Process geeignet; Schwefel und Phosphor werden bei der kurzen Dauer des Processes nicht ausgeschieden, auch Silicium nicht vollständig, welches den Stahl zwar härter, aber auch spröder macht. Mangan erleichtert die Abscheidung von Kohlenstoff und Silicium und an Stelle des letztern in geringer Menge in den Stahl übergehend, wirkt dasselbe vorthailhaft auf dessen Güte. Je nach der Anwesenheit solcher fremden Beimengungen wird die Zeitdauer des Processes variiren müssen, wo-

1) Krieger, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure X p. 293 u. 309; Dingl. Journ. CLXXXII p. 114; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 329.

mit die Sicherheit in der Leitung und rechtzeitigen Beendigung des Processes eine schwankende wird. Die grössere Porosität der Bessemerstahlblöcke erfordert eine kräftige mechanische Bearbeitung, allein berücksichtigt man den geringen beim Wärmen von hartem Stahl zulässigen Temperaturgrad, so ergibt sich daraus, dass die beim Schmieden fürs Auge verschwundenen Poren in Wirklichkeit noch vorhanden sind und beim Härten oder doch beim dünnen Auswalzen, z. B. zu Meisseln oder feinen Schneidwerkzeugen, wieder sichtbar werden. Bei weicheren Stahlsorten wird die Entfernung solcher Poren eher möglich wegen zulässiger höherer Temperatur und weil gewöhnlich später kein Härten damit vorgenommen wird. Die Entstehung der Blasen dürfte sich daraus erklären, dass die bei der plötzlichen Unterbrechung des Processes in der weitem Entwicklung begriffene Oxydation innerhalb der wenigen Minuten Stillstandes vor dem Guss voranschreitet und das gebildete Kohlenoxydgas, sowie der Stickstoff des zuletzt eingetriebenen Windes durch die consistenter gewordene Stahlmasse nicht mehr gehörig entweichen können. Nach den Untersuchungen von J. C. Harkort steht Bessemerstahl hinsichtlich der absoluten Festigkeit nicht nur hinter dem Gussstahl, sondern auch hinter dem Puddelstahl zurück. Alles zusammengenommen, sei der Bessemerstahl auf dem Wege, dem Guss- und Puddelstahl zur Massenfabrikation gefährliche Concurrenz zu machen.

P. Tunner<sup>1)</sup> empfiehlt die Spiess- oder Spanprobe als Mittel zur Beurtheilung des Bessemerprocesses.

## II. Andere Methoden der Stahldarstellung.

E. Liebermeister<sup>2)</sup> (in Barmen) beschreibt im Anschluss an seine Arbeit über die Darstellung von Roheisen<sup>3)</sup> einen Flammenofen für die Gussstahlfabrikation. Seiner Meinung nach muss ein solcher Ofen folgenden Bedingungen entsprechen: 1) die Erzeugung des zum Schmelzen des Stahls erforderlichen Hitzegrades; 2) die Regelung der Entkohlung; 3) die Anwendung von solchen Schlacken, welche nicht als Ueberträger von Sauerstoff, falls solcher noch in ungebundenem Zustande in den Verbrennungsgasen enthalten sein sollte, an den Kohlenstoff des Eisens wirken können; 4) die Anwendung von solchen Schlacken, welche möglichst wenig zerstörend auf das Ofenmaterial einwirken. Um dem Eisen die oben angegebene

1) P. Tunner, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1865 No. 1; Dingl. Journ. CLXXIX p. 293; Polyt. Centralbl. 1866 p. 449.

2) E. Liebermeister, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 249.

3) Jahresbericht 1865 p. 37.



Temperatur zu ertheilen, ist es erforderlich, dass die zur Verbrennung dienende Luft stark erwärmt und möglichst innig gemengt mit den brennbaren Gasen (Generatorgasen) in den Ofen gelangt; ferner muss eine solche Einrichtung getroffen werden, dass die Flamme auf die zu schmelzende Masse gerichtet ist. Wie dieser, sowie den übrigen Bedingungen entsprochen werden kann, ist am besten aus der Konstruktion (Fig. 5 u. 6) selbst ersichtlich. *G* ist der innere Raum des Ofens, worin die zur Gussstahlbereitung bestimmte Beschickung eingebracht wird. *T* ist der Herd, welcher, so wie die Seitenwände des Ofens, aus feuerfestem Material besteht. Die erforderliche Hitze wird durch Verbrennung von Generatorgasen erzeugt, welche von einem gewöhnlichen isolirt stehenden Gasgenerator entwickelt, durch das Zuleitungsrohr *A* in die Kammer *H* und von dort durch 12 Düsen *C*, welche auf den Herd des Ofens gerichtet sind, in den Feuerungsraum gelangen. *B*

Fig. 5.

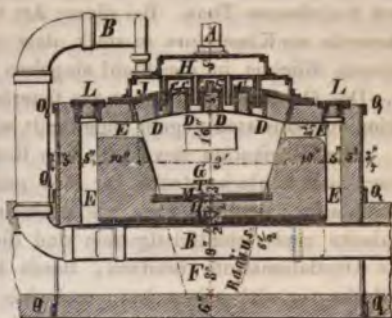
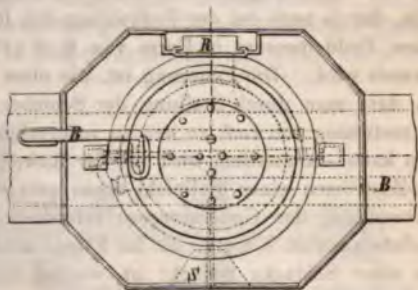


Fig. 6.



ist ein Zuleitungsrohr für die durch die abziehende Feuerluft erhitze Gebläseluft, welche vermittelt eines Ventilators zugeführt wird und in die Kammer *J* strömt. Von dort geht dieselbe durch die Formen *D* und verbrennt die von *C* kommenden Gase. *E* sind Abzugscanäle für die verbrannten Gase, welche in den horizontalen Canal *F* münden und dort bei ihrem Abzuge die Luft erhitzen. Die Rohre *A* und *B*, sowie die Arbeitscanäle *E* sind mit Klappen zur Regulirung des Luft- und Gaszutritts versehen, sodass man je nach Bedürfniss mehr oder weniger Luft und brennbare Gase einströmen lassen und die Spannung im Ofen selbst reguliren kann. *L* sind Schieber, um die Canäle bequem reinigen zu können. Der Boden des Herdes besteht aus einer gusseisernen



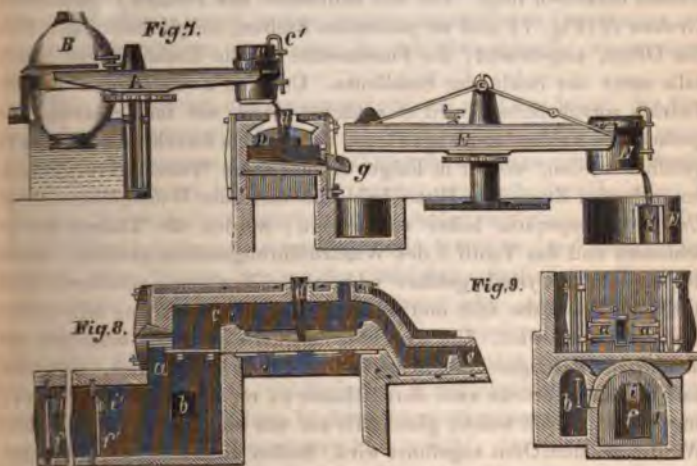
Platte *M*, dem feuerfesten Material *O* und der zweiten Platte *N*. Die Platten *Q* dienen zur grössern Festigkeit des Ofens. *R* ist die Arbeitsöffnung. *S* ist die Abstichöffnung zum Ablassen des fertigen Stahls. Die Masse *T* ist fest auf die Platte *M* gestampft und besteht aus basisch feuerfestem Thon. Bei dieser Art von Thon ist die Affinität der Thonerde zur Kieselsäure so stark, dass eine Reduktion der Kieselsäure, wodurch Silicium in den Stahl eingehen könnte, nicht zu befürchten ist. Das Ofenmaterial besteht aus feuerfestem Thon, wie er zur Fabrikation von Gussstahliegeln angewandt wird.

Die Fabrikation des Stahls aus Roheisen muss in diesem Ofen unter einer Schlackendecke vor sich gehen. Dieselbe darf nicht aus Garschlacke, sondern muss aus neutraler Schlacke bestehen. Diese Schlacke muss leichtflüssig sein und die Basen derselben dürfen nur eine Oxydationsstufe besitzen, damit keine Entkohlung durch die Schlacke vor sich gehen kann und eine genaue Regulirung der Kohlenstoffentziehung ermöglicht wird. Eine dieser Bedingung entsprechende Schlacke muss entweder eigens für obige Zwecke dargestellt werden oder man kann sich auch einer reinen neutralen leichtflüssigen Hohofenschlacke, welche aus Kieselsäure, Kalk und Thonerde besteht, bedienen. Die Entkohlung des Roheisens geschieht durch eine in der Hitze Sauerstoff abgebende Substanz, und eignet sich hierzu der Braunstein, der ja auch bei der Entkohlung des Roheisens bei dem gewöhnlichen Puddelprocess in Form von Schafhäutl'schem Pulver angewandt wird. Die Feuerung ist, wie oben beschrieben, so eingerichtet, dass man durch Stellung der Schieber, je nach Bedürfniss, das Hinzuströmen von Luft zu den zu verbrennenden Generatorgasen reguliren kann. Ausserdem wird bei der Anwendung von obiger Schlacke das Zuströmen einer vielleicht etwas grössern Quantität Luft, als zur Verbrennung der Generatorgase erforderlich ist, keinen schädlichen Einfluss ausüben können, da das Eisen, sobald es in Fluss gerathen, von einer Schlacke bedeckt ist, welche eine Entkohlung des Eisens durch den Sauerstoff der Luft nicht zulässt. Es kann also bei dieser Einrichtung eine geringere oder grössere Entkohlung des Roheisens durch den grössern oder geringern Zusatz von Braunstein herbeigeführt werden, gleichzeitig kann eine Temperatur hervorgebracht werden, wodurch der gebildete Stahl in dünnflüssigen Zustand gebracht wird, was zur Darstellung von Gussstahl Haupterforderniss ist. Den Zeitpunkt zu bestimmen, wenn das Eisen die Stahlconstitution erlangt hat, ist Sache der Praxis, gerade so wie bei der Bereitung von Puddelstahl und der Gussstahlfabrikation in Tiegeln.

Sobald das Eisen die richtige Kohlungsstufe erlangt hat, lässt man dasselbe durch die Abstichöffnung *S* aus dem Ofen fliessen und giesst es in geeignete Formen. Was die Art des Arbeitens an einem

solchen Ofen anbelangt, so ist dieselbe der des Puddelns sehr ähnlich. Nach Bedürfniss wird mehr oder weniger gepulverter Braunstein zugesetzt. Das Eisen muss, sobald es in Fluss gerathen ist, tüchtig umgekrückt werden, während welcher Zeit die Klappen *A* und *B* nur wenig geöffnet sein dürfen. Ob es möglich ist, bei dieser Einrichtung auch mit Puddelschlacke Gussstahl darzustellen, will der Verf. vorläufig dahingestellt sein lassen. Jedenfalls eignet sich dieser Ofen auch zur Darstellung eines guten Stabeisens und Puddelstahls. Es möchte sich auch dieser Ofen zur Darstellung von Gussstahl mit der jetzt gebräuchlichen Beschickung empfehlen, indem der Herd des Ofens hier den Gussstahliegel vertritt. Dieser Ofen gewährt den Vorzug, dass grössere Massen auf einmal in Stahl umgewandelt werden können und wird sich besonders für Massenproduktion und den Guss schwerer Gegenstände eignen.

E. L. Benzon<sup>1)</sup> liess sich Verbesserungen in der Gussstahlfabrikation (für England) patentiren. Der Patentinhaber bezeichnet sein Verfahren mit dem Namen Zwischenprocess (*intermediate process*). Es hat zum Zweck, in dem nämlichen Ofen geschmolzenen Stahl verschiedener Art in grösserer Menge anzusammeln und demselben eine durchaus gleichförmige Beschaffenheit zu ertheilen. Er erreicht dies durch einen fortgesetzten Schmelzprocess, bis die Masse überhitzt ist. Will man dem geschmolzenen Stahle Spiegeleisen einsetzen, so geschieht dies in dem Zwischenofen und nicht, wie es bis-



1) E. L. Benzon, *Mechanic's Magazin* 1865 Septbr. p. 198; *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 58; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 517.



lang der Fall war, in der Bessemerbirne. In allen Fällen muss der Process so lange fortgesetzt werden, bis der eingeschmolzene und der zugesetzte Stahl oder das zugesetzte Roheisen im Zwischenofen „überschmolzen“ oder „überhitzt“ und die Masse recht gleichförmig und homogen geworden ist. Die praktische Erfahrung lehrt die Stahlschmelzer den Zeitpunkt kennen, in welchem der Stahl zum Giessen fertig ist. Der Stahl wird durch den Zwischenprocess stets etwas weicher; somit kann (selbst wenn eine Verminderung der Härte im Zwischenofen nicht beabsichtigt wird) von vornherein ein härterer Gussstahl in den Tiegeln eingeschmolzen werden, was ein Vortheil ist. Die beigegebenen Abbildungen zeigen den für den Zwischenprocess dienenden Ofen, sowie die Art, wie diese Erfindung in Stahlwerken, welche nach dem Bessemerprocesse arbeiten, zur Verwendung zu bringen ist. Fig. 7 ist ein senkrechter Querschnitt, worin *B* die Birne zum Bessemeren darstellt und *A* den Krahn mit dem zur Aufnahme des geschmolzenen Metalls dienenden Gefässe *C*, aus welchem das Metall in den Zwischenofen *D* fliesst. *E* ist ein zweiter Krahn, mit einem grössern Recipienten *F* verbunden, in welchen letzteren der geschmolzene Stahl aus dem Zwischenofen läuft, um dann mittelst des Krahns zu der Zainform *G* gebracht und in dieselbe ausgegossen zu werden. Fig. 8 stellt den senkrechten Längendurchschnitt und Fig. 9 die Seitenansicht des Zwischenofens dar. Derselbe ist so tief unter der Sohle des Hüttengebäudes eingebaut, dass sein Herdgewölbe im Niveau derselben liegt. Die zur Aufnahme der Formen *G* dienenden Gruben *H* (Fig. 7) sind an passenden Stellen, möglichst in der Nähe des Ofens, angebracht; die Fundamente für die Krähne liegen gleichfalls unter der Sohle der Stahlhütte. Um den Zwischenofen für den Betrieb vorzubereiten, wird er zunächst durch ein im Feuerraum angezündetes Kohlenfeuer abgewärmt, zu welchem Zwecke die Thüren *aa* geöffnet werden, worauf in Folge des auf diese Weise hervorgebrachten scharfen Zuges die Hitze bald bis fast zum Weissglühen steigt. Um die Temperatur höher zu steigern, werden die Thüren *aa* geschlossen und das Ventil *b* des Windzuführungsrohres geöffnet, sodass der von einem Cylindergebläse oder einem Ventilator gelieferte Wind unter die Roststäbe tritt und dadurch die Hitze des Ofens sehr bedeutend gesteigert wird. Um eine noch stärkere Hitze zu erzeugen und sämtliche Feuergase möglichst vollständig zu verbrennen, sind oberhalb der Feuerbrücke zwei durch Hähne zu regulirende Oeffnungen *cc'* angebracht, durch welche gleichfalls ein von einem Gebläse gelieferter Windstrom dem Ofen zugeführt wird. Sollen die Kohlen aufgebrochen, die Roststäbe gereinigt oder neue Kohlen aufgegeben werden, so wird für die Dauer dieser Arbeit das Gebläse durch Schliessen des Ventils *b* abgestellt und eine der Thüren *aa* geöffnet. Das geschmolzene Metall



fließt aus dem Recipienten *C* in den Zwischenofen durch den Trichter *d*, welcher in einem dazu geeigneten Ofen zum Rothglühen erhitzt werden muss, bevor er an seinen Platz in dem Zwischenofen gebracht wird, was ungefähr 15 Minuten vor seinem Gebrauche geschehen muss. Ist die erforderliche Quantität Stahl in den Ofen eingelaufen, so wird der Trichter wieder entfernt und die Oeffnung mittelst eines beweglichen Schiebers oder Stöpsels verschlossen. Bevor der Zwischenofen gefüllt wird, muss er von jeder Spur von Asche, Cinders u. s. w., die sich in ihm etwa angesammelt haben, aufs Sorgfältigste gereinigt werden. Wenn der Abzugscanal *e* des Ofens sich mit Schlacke u. s. w. verstopft, so wird er von einer besondern, seitlich angebrachten Oeffnung aus gereinigt. Ist der Stahl zum Gusse fertig, so wird er durch das Auge oder Stichloch *g* (Fig. 7) abgestochen. Es ist vorzuziehen, statt eines Stichlochs zwei oder mehrere vorzurichten, sodass, wenn bei einem Gusse nicht die ganze Charge des Ofens verbraucht wird, das oder die dazu benutzten Abstichlöcher vorübergehend mit Pfropfen von feuerfestem Thon verschlossen werden können. Da ein auf diese Weise einmal gebrauchtes Stichloch an derselben Stelle nicht leicht wieder geöffnet werden kann, so wird zum Abstich des Restes der Charge ein anderes oder es werden nach den Umständen mehrere andere Stichlöcher dazu benutzt. Wenn man in gewöhnlichen Tiegeln oder anderen kleineren Oefen geschmolzenen Stahl benutzt, wird einfach der Inhalt jedes Tiegels, bezüglich des Ofens, durch den Trichter *d* in den Zwischenofen gegossen; auch kann der Inhalt mehrerer Tiegel zunächst in einem vorher gehörig abgewärmten Recipienten angesammelt und dann aus diesem in den Zwischenofen ausgegossen werden.

Bei Anwendung des Bessemerprocesses wird der Inhalt der Birnen, sobald die Operation in denselben vollendet ist, in den vom Krahne *A* (Fig. 7) getragenen Recipienten *C* ausgeleert. Dann wird der Krahn (durch Wasserkraft) in Bewegung gesetzt, dadurch der Recipient *C* über den Trichter *d* des Zwischenofens gehoben und dann der Pfropfen *C'* desselben ausgezogen, worauf sich sein Inhalt in den Zwischenofen ausleert. Nachdem im letztern der Stahl der erforderlichen Temperatur ausgesetzt und dadurch „überschmolzen“ oder „überhitzt“ worden ist, fließt er durch die Stichlöcher *g* in den grössern, vom Krahne *E* getragenen Recipienten *F* ab, wird mit dem letztern durch den Krahn über die Form *G* gehoben, welche in der in der Hüttensohle angebrachten Grube *H* steht und dann in diese Form ausgegossen. Soll der aus den Birnen kommende Bessemerstahl mit Stahl, der in gewöhnlichen Gussstahliegeln geschmolzen worden ist, versetzt werden, um dadurch entweder eine Verbesserung seiner Qualität oder eine Vermehrung seiner Masse zu erzielen, so kann der flüssige Tiegelstahl aus jedem ein-

zelen Tiegel unmittelbar in den Zwischenofen aus- oder zunächst in einen — selbstverständlich vorher genügend abgewärmten — Recipienten zusammengegossen und dann erst durch den Trichter *d* in den Ofen abgelassen werden, entweder bevor oder aber nachdem der Bessemerstahl in den letztern eingeflossen ist. Je nach der Capacität des Zwischenofens kann der Inhalt von 2—4 Bessemer'schen Birnen in den Zwischenofen auf einmal ausgeleert werden, wenn es die Verhältnisse der Stahlhütte erfordern. Der flüssige Stahl kann eine halbe Stunde oder noch länger in dem Zwischenofen bleiben, während dieser Zeit lässt sich eine zweite Bessemerarbeit in den eben entleerten Birnen vornehmen, deren Produkt dann dem im Ofen bereits befindlichen Stahlquantum ebenfalls zugesetzt werden kann. Ist ein Zugang zu der Unterseite des Rostes, während der Ofen im Gange ist, erforderlich oder wünschenswerth, so muss dies von dem Aschenfalle *J* in dem Luftzuführungschanale aus geschehen, zu welchem Behufe die beiden luftdicht schliessenden, hinter einander liegenden Thüren *f f'* (Fig. 8) angebracht sind. Der Feuermann oder Schürer tritt durch die Thür *f* ein, verschliesst dieselbe fest, öffnet einen in der zweiten Thür *f'* angebrachten Schieber *i*, um den Druck oder die Spannung der Luft auszugleichen, und kann dann die zweite Thür *f'* öffnen. Bei seiner Rückkehr schliesst der Feuermann diese hintere Thür *f'* wieder und öffnet den Schieber *i* der vordern Thür *f*; die zwischen den beiden Thüren befindliche comprimirt Luft entweicht und nun kann er auch die Thür *f* öffnen und sich durch dieselbe entfernen.

M. Morgans<sup>1)</sup> beschreibt einen verbesserten Apparat zur Umwandlung des Roheisens in Stahl (und Stabeisen). Das Eigenthümliche des Verfahrens besteht in einem Zusatz von Spiegeleisen oder einem anderen kohlenstoff- und manganhaltigen Roheisen oder Eisenerze zu dem zu dem Puddelprocess umzuwandelnden oder zu feinnenden Roheisen. Man giebt den Zuschlag vor dem Einschmelzen oder besser, nachdem das in Arbeit genommene Roheisen schon flüssig geworden und in einen plastischen Zustand gerathen ist. Durch Einführen eines oder mehrerer Ströme von gespanntem Wasserdampfe oder comprimirt Luft in die Esse des Ofens wird der Zug des letzteren ausserordentlich verstärkt und dadurch eine sehr intensive Hitze erzeugt, so dass das zugeschlagene Roheisen bezüglich Erz mit dem in Stabeisen oder Stahl umzuwandelnden oder zu feinnenden Eisen sich aufs innigste mischen kann. Das neue Verfahren besteht ferner in einem verbesserten Puddelapparate, durch welchen die Feuergase

1) M. Morgans, *Mechanic's Magazin* 1865 p. 150; *Dingl. Journal* CLXXXIX p. 288; *Génie industriel* 1865 p. 150; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 187; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 312.



auf das umzuwandelnde Eisen einzuwirken genöthigt sind und eine bedeutende Ersparniss an Zeit, Arbeit und Brennstoff ermöglicht wird. Zu diesem Zwecke wird ein aus Gusseisen oder Schmiedeeisen anzufertigendes cylindrisches Gehäuse, das sogenannte Umfassungsgefäss (*containing vessel*), von irgend einer entsprechenden Form, vorzugsweise aber von kreisförmigem oder elliptischem Querschnitte so construiert, dass es eine einzige oder mehrere Abtheilungen zur Aufnahme des zu verpuddelnden Eisens enthält. Dieses Gefäss steht auf Rollen oder hängt in Lagern, so dass es in eine hin- und herschwingende Bewegung gesetzt oder theilweise gedreht werden kann. An der einen Seite desselben ist ein gewöhnlich feststehender, zuweilen aber auch gleichzeitig mit dem Gefässe oscillirender Feuerraum mit Rost angebracht. Enthält das Umfassungsgefäss nur 1 Kammer, so wird das zu feinernde oder zu puddelnde Eisen in die letztere eingesetzt und die heissen Feuergase streichen über dasselbe, bis es geschmolzen ist; dann wird es umgerührt, indem das Gefäss in schwingende Bewegung gesetzt wird, wobei fortwährend neue Theilchen des Eisens mit den Gasen in Berührung kommen. Diese Bewegung erhält das Gefäss vorzugsweise durch eine oder mehrere, mit einem Krummzapfen, einem Excentric oder einer anderen geeigneten Vorrichtung in Verbindung stehende Stangen. Darauf wird das Spiegeleisen oder das sonst einschlagende Metall oder Erz zugesetzt und sobald der Umwandlungsprocess vollendet ist, wird die Charge abgestochen und gezängt, gewalzt und weiter bearbeitet. — Die Feuergase können, nachdem sie den Puddelraum durchströmt haben, durch einen über- oder unterhalb oder an einer der beiden Seiten des Gefässes gelegenen Kanal oder eine dort angebrachte besondere Kammer wieder in den Feuerraum zurückgeleitet werden; dann wird das zu puddelnde Roheisen in diesen Kanal oder diese Kammer gebracht und daselbst vorgewärmt. Puddelapparate von dieser Einrichtung haben den Vortheil, dass ihre eine Seite ganz frei bleibt zum Arbeiten, sowie zum Entleeren der Charge, was ohne Umlegen oder Umkippen weder des Feuerraumes, noch des Umfassungsgefässes geschehen kann. Ist ein Vorwärmer nicht erforderlich, so kann der Feuerraum an dem einen und die Esse am anderen Ende des Umfassungsgefässes angebracht werden. Der oben erwähnte Kanal oder Zug fällt dann weg. Die in Rede stehende Erfindung besteht ferner darin, dass der Umfassungscylinder mit 2 oder mehreren unter einander befestigten Mänteln oder Gehäusen eingerichtet wird. Die Feuergase strömen dann durch die eine Kammer, welche das zu puddelnde Roheisen enthält, hindurch; ist das letztere geschmolzen, so wird es, wie bereits angegeben, umgerührt; ist, wenn erforderlich, das Spiegeleisen oder Erz etc. zugesetzt und der Umwandlungsprocess beendet, so wird die Charge durch dazu bestimmte



Oeffnungen oder durch Umkippen des Umfassungscylinders ausgeleert und dann auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. Die heissen Gase treten indessen nicht direct aus der ersten Kammer oder dem Puddelraume in die Esse, sondern sie werden zunächst in eine andere Kammer geleitet, um hier eine neue Roheisencharge vorzuwärmen. Ist nun der Puddelprocess in der einen Kammer beendet und die Charge ausgeleert, so erhält das Gefäss eine halbe Umdrehung, so dass die Kammern eine umgekehrte Stellung bekommen. Der vorher zum Vorwärmen benutzte Raum wird jetzt zur Umwandlungs- oder Puddelkammer, indem die in ihm enthaltene Charge bereits bedeutend erhitzt, wenn nicht gar schon in Floss gerathen ist. Die Kammer, welche vorher als Puddelraum diente, jetzt aber als Vorwärmerraum benutzt wird, wird mit einer neuen Roheisencharge beschickt. Die Chargen können aus der oberen oder unteren Kammer entleert werden, ohne dass das Umfassungsgefäss oder der Ofen weggenommen zu werden braucht; auf diese Weise wird die Hitze regelmässig zusammengehalten und jede plötzliche Abkühlung und dadurch bewirkte Zusammenziehung der feuerfesten Steine oder des Chamottefutters infolge des Zutrittes von kalter Luft vermieden.

Galy-Cazalat<sup>1)</sup> beschreibt ein Verfahren, Roheisen schnell und wohlfeil in homogenen Gussstahl überzuführen. Es ist bekannt, sagt der Verf., dass man Stahl darstellen kann, indem man durch geschmolzenes Roheisen überhitzten Wasserdampf leitet. Indem der letztere durch das geschmolzene Metall streicht, zersetzt er sich; sein Sauerstoff verbrennt nach und nach den Kohlenstoff und oxydirt Eisen, während sein Wasserstoff dem geschmolzenen Metall den Schwefel, den Phosphor und die übrigen Metalloide, welche den Stahl brüchig machen würden, entzieht. In dem Maasse, als das Roheisen entkohlt wird, steigt die Temperatur rasch bis über den Schmelzpunkt des Stahls. Wenn die Farbe der Flammen, welche aus allen Theilen des geschmolzenen Metalls hervorschiessen, den angemessenen Grad der Entkohlung anzeigt, wird der Stahl in die Formen gegossen. Dieses Verfahren der Stahlbereitung, nach dem Verf. das einfachste und wohlfeilste von allen, wurde bekanntlich von demselben erfunden, und der Verf. stellte im Jahre 1855 im Ausstellungs-Palast in Paris Versuche darüber an. Seitdem hat er dasselbe im Grossen ausgeführt, theils in einem Cupolofen, welcher 5000 Kilogr. Roheisen aufnehmen konnte, theils in einem verbesserten Flammofen, dessen verlorene Wärme den zur Entkohlung nöthigen Wasserdampf erzeugt. Er er-

1) Galy-Cazalat, Compt. rend. LXII p. 87; Monit. scientif. 1866 p. 107; Bullet. de la société chim. 1866 Juin p. 473; Chemical News No. 320 p. 30; Dingl. Journ. CLXXIX p. 369; Polyt. Centralbl. 1866 p. 547; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 68.

hielt aber, da die Anzeichen der Umwandlung des Roheisens in Stahl unsicher sind, bald reines Eisen ohne Kohlenstoff, bald ein Gemisch (*alliage*) von oxydirtem Eisen und zu kohlenstoffreichem Stahl; je nachdem man zu viel oder zu wenig Dampf durch das Metall hatte streichen lassen. Dieser Uebelstand war dem Verfahren des Verf. und dem Verfahren von Bessemer gemeinschaftlich; dieser wendet bekanntlich statt des Wasserdampfes Luft an, die aber zu ihrer Compression Maschinen erfordert, welche 30 Mal kostspieliger sind als der Flammofen, welcher den Wasserdampf erzeugt. Seit drei Jahren besteht jedoch der erwähnte Uebelstand nicht mehr, die Fabrikation ist vielmehr jetzt ganz regelmässig und man erhält immer gewöhnlichen Stahl, indem man das Roheisen, sei es durch Luft oder durch Wasserdampf, zunächst vollständig entkohlt, und dann dem geschmolzenen Metall 10 Proc. aus Spatheisenstein erblasenes Eisen (Spiegeleisen) zusetzt. Dieser Stahl, welcher jetzt zu Eisenbahnschienen verwendet wird, muss aber, um homogener zu werden und eine bessere Qualität zu erlangen, umgeschmolzen werden, und durch diese zweite Operation, bei welcher man bekanntlich Tiegel benutzt, jeder mit etwa 20 Kilogr. Stahl beschickt werden, wird der Gestehtpreis des homogenen Gussstahl mindestens verdoppelt. Indem der Verf. die in den Tiegeln stattfindenden Reaktionen betrachtete, erkannte er, dass es, damit diese Reaktionen wirken, nothwendig und ausreichend sei, dass der gewöhnliche oder heterogene Stahl wenigstens 15 Minuten lang in ruhigem Fluss und in einer Temperatur von ungefähr 1500 °C. erhalten werde; dabei wird das Metall homogen und seine Theile vereinigen sich regelmässig. Der hierbei stattfindende Vorgang besteht nach dem Verf. darin, dass der Sauerstoff das oxydirte Eisen verlässt, sich mit dem in dem Stahl freigebliebenen Kohlenstoff verbindet und als Kohlenoxydgas und Kohlensäure entweicht. Um die erwähnten beiden Bedingungen, welche zur Erzielung dieses Vorganges nothwendig sind, zu erfüllen, hat der Verf. den Flammofen in der Art verbessert, dass der Dampfstrom abgestellt werden kann, ohne dass die Dampf-Austrittsöffnungen durch das flüssige Metall verstopft werden, welches in dieselben eintritt, ohne zu erstarren. Nach dieser Verbesserung braucht man, um die erwähnten beiden Bedingungen zu erfüllen, nur den Hahn, welcher dem überhitzten Dampf den Eintritt in das geschmolzene Metall gestattete, zu schliessen, und einen andern Hahn, welcher den Dampf in die Esse des Ofens leitet, zu öffnen; das geschmolzene Metall ist dann nicht mehr in Bewegung, und in dem Herde des Ofens entsteht eine lebhaft Verbrennung, welche die erforderliche hohe Temperatur erzeugt. Die durch Giessen in gewöhnlicher Weise hergestellten Gussstahlstücke haben im Innern viele Bläschen, wodurch die Festigkeit des Metalles beträchtlich verringert wird. Man bearbeitet



sie daher, nachdem man sie angemessen erhitzt hat, zwischen Walzen oder unter einem Dampfhammer, wodurch die Bläschen beseitigt und die Theile des Metalles mit einander in Berührung gebracht werden. Das Walzen und besonders die Bearbeitung unter dem Hammer ist aber kostspielig und bei manchen Gegenständen, z. B. bei Kanonen, nicht anwendbar. Der Verf. bringt nun ein anderes Mittel in Vorschlag, um die blasige Beschaffenheit der Gussstücke zu verhüten oder zu beseitigen. Dasselbe besteht darin, dass man auf das Gussstück, während es im noch flüssigen Zustande in seiner Sandform, die in diesem Fall durch eine starke eiserne Einfassung zusammen gehalten wird, sich befindet, einen starken Gasdruck wirken lässt. Zu diesem Zweck wird, nachdem eine Kanone gegossen ist, die Oeffnung, durch welche das Metall einfloss, sofort durch eine metallene Haube, welche man auf der eisernen Einfassung durch Schliesskeile befestigt, hermetisch verschlossen. Diese Haube trägt ein verticales Rohr, welches unten mit einem Hahn und oben mit einer Sicherheitsklappe versehen ist. Es enthält 6 bis 10 Grm. Pulver, bestehend aus 20 Proc. Kohle und 80 Proc. Salpeter. Beim Oeffnen des Hahnes fällt dieses Pulver auf das geschmolzene Metall und entwickelt bei seiner Verbrennung pro Grm. Pulver 10 Liter Gas, welches auf den geschmolzenen Stahl einen Druck ausübt und dadurch nicht nur alle Blasen beseitigt, sondern auch zur Erhöhung der Tenacität des Stahles beiträgt.

H. Caron<sup>1)</sup> stellte Untersuchungen an über den Grund der Blasen (*soufflures*) im Gussstahl<sup>2)</sup>. Der Gussstahl im Allgemeinen, und besonders die Sorte, welche man im Handel weich nennt, weil ihre Härte durch Erhitzen und plötzliches Abkühlen nur wenig verändert wird, ist oft blasig. Um die blasige Beschaffenheit zu vermeiden oder wenigstens die Zahl und Grösse der Blasen zu verringern, pflegt man den Stahlbarren sofort nach dem Guss mit einem Stück Roheisen zu beladen, welches genau in die Form passt. Dieser Stopfer bringt hauptsächlich die Wirkung hervor, die geschmolzene Masse, welche er berührt, abzukühlen und zum Erstarren zu bringen, wodurch die Gase verhindert werden, zu entweichen, und dabei die zahlreichen Höhlungen hervorzubringen, welche den ohne diese Vorichtsmaassregeln gegossenen Stahl entwerthen. Die Blasen des Stahls sind von zweierlei Art. Die eine Art bildet Blasen, deren Wand metallisch aussieht und die Farbe des Eisens zeigt; sie scheinen durch ein Gas, welches das Metall nicht oxydiren kann, hervorgebracht zu sein, und sind am zahlreichsten vorhanden. Die andere Art von

1) H. Caron, Compt. rend. LXII p. 296; Monit. scientif. 1866 p. 183; Dingl. Journ. CLXXX p. 228; Polyt. Centralbl. 1866 p. 594; Chem. Centralbl. 1866 p. 766; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 348.

2) Jahresbericht 1865 p. 123 u. 125.



Blasen zeigt die Anlauffarben, wie sie auf Eisen und Stahl beim Erhitzen in Gegenwart eines oxydirend wirkenden Gases entstehen; sie sind viel seltener als die ersteren und finden sich fast nur an der Oberfläche der Barren. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Berührung mit der Luft in dem Augenblick, wo die Blase zerplatzt, die Ursache der dünnen Oxydschicht ist, welche die Wand dieser Höhlungen bekleidet. Nach Vorstehendem, und wenn man die Körper, welche mit dem geschmolzenen Stahl in Berührung kommen können, in Betracht zieht, erscheint es als gewiss, dass Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff oder ein Gemenge dieser Gase die einzigen möglichen Ursachen dieser Blasen sind. Eine Analyse würde über die Natur der Gase directe Auskunft geben; es ist aber sehr schwierig, ja fast unmöglich, dieselben im reinen Zustande aufzusammeln; auch haben die bisher in dieser Richtung angestellten Versuche nicht zu einem Resultat geführt, durch welches die Erscheinung der Blasenbildung im Stahl genügend erklärt werden könnte. Der Verf. glaubte daher einen andern Weg einschlagen zu müssen und stellte sich folgende Fragen, die er dann experimentell zu beantworten suchte: Rühren die Gase aus der Feuerluft her und werden sie als solche von dem schmelzenden Metall absorbirt? Wenn sie nicht direct und ohne Umwandlung aus den umgebenden Gasen herkommen, wie und warum entwickeln sie sich denn in dem Moment, wo das Metall erstarrt? Wie kann man die Blasen verhüten? In einem feuerfesten thönernen Tiegel geschmolzener und dann langsam erkalteter Stahl ist immer mit Blasen gefüllt, deren Wand krystallinisch ist; oft, wenn die Feuerluft in ziemlich grosser Menge in den Tiegel dringen konnte, findet man den Stahlklumpen sogar mit einer metallischen blasigen Efflorescenz von beträchtlichem Volum bedeckt. Dies zeigt sich beim Schmiedeeisen niemals; abgesehen von einer durch die Zusammenziehung der Masse entstandenen centralen Höhlung, sind die Klumpen von geschmolzenem Schmiedeeisen immer vollkommen glatt, und das Eindringen der Feuerluft in den Tiegel bringt hier niemals eine blasige Aufschwellung hervor. Der Verf. hat diese Versuche viele Mal mit demselben Erfolge wiederholt, indem er das von Schloesing angegebene Löthrohr benutzte, mittels dessen er rasch die erforderliche hohe Temperatur hervorbringen konnte. Da die Schmelzung des Schmiedeeisens unter denselben Umständen wie die des Stahls ausgeführt wurde, beide Metalle also dem Einflusse derselben Feuergase ausgesetzt waren, so sind nur folgende zwei Hypothesen möglich:  $\alpha$ ) Diejenigen, welche eine directe Absorption von Wasserstoff und Kohlenoxydgas aus der Feuerluft durch das geschmolzene Metall annehmen, können voraussetzen, dass der Stahl die Eigenschaft besitze, diese Gase zu absorbiren, das Eisen dagegen nicht.  $\beta$ ) Diejenigen

dagegen, welche diese Absorption nicht für erwiesen halten, werden annehmen, dass die Blasen von der Entwicklung eines Gases herrühren, welches durch Einwirkung des Kohlenstoffs (dessen Gegenwart den Stahl vom Schmiedeeisen unterscheidet) auf einen dem Stahl beigemengten oder in ihm aufgelösten Körper entsteht. Um die erstere Ansicht einer Prüfung zu unterwerfen, schmolz der Verf. Stahl in einem Porcellanrohr, durch welches ein Gemisch von Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas geleitet wurde. Wenn der Stahl sich dabei in einem Nachen von Porcellan befand, so zeigte er nach dem Schmelzen zwar keine Efflorescenzen, aber seine Oberfläche war da, wo sie das Porcellan berührte, mit ähnlichen Höhlungen bedeckt, wie man sie beim Schmelzen in einem Tiegel bemerkt. Es schien hiernach, dass die Substanz des Gefäßes, in welchem die Schmelzung geschah, einen Einfluss auf das Resultat ausgeübt hatte. Der Verf. benutzte daher bei fernerer Versuchen statt des Porcellanschiffchens ein Schiffchen von Magnesia und dann ein solches von gebranntem Kalk (diese Schiffchen waren von der Wand des Porcellanrohrs durch ein Platinblech getrennt). Er erhielt nun Stahlproben, welche ganz frei von Höhlungen und Efflorescenzen waren. Diese Versuche beweisen, dass nicht von dem Stahl beim Schmelzen absorbiertes Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas die Ursache der Blasen sind. Sie zeigen zugleich, dass die Blasen von zwei Ursachen herrühren, welche beide die Bildung von Kohlenoxydgas bedingen. Die erste und hauptsächlichste dieser Ursachen ist die Reduktion des durch den Sauerstoff der Feuerluft gebildeten Eisenoxys durch den Kohlenstoff des Stahls; die zweite besteht darin, dass das kohlen saure Eisenoxydul, welches in Berührung mit der Kieselsäure des Tiegels entsteht, ebenfalls durch den Kohlenstoff zersetzt wird. Der Verf. stellte nun ferner folgenden Versuch an: Zwei Stücke Stahl, von einer und derselben Barre genommen, wurden, das eine in einen Tiegel von feuerfester Thonmasse, das andere in einen aus einem Stück gebranntem Kalk geschnittenen Tiegel gebracht; jeder dieser Tiegel wurde dann, mit seinem Deckel versehen, in einen andern thönernen Tiegel gestellt, indem man ihn in denselben mit einer unschmelzbaren Substanz umgab, so dass er die Wand desselben nicht berührte. Die Tiegel wurden darauf nach einander in demselben Windofen und möglichst zu derselben Temperatur, überhaupt unter denselben Umständen erhitzt. Nach vierstündigem Erhitzen liess man die Tiegel erkalten und zerschlug sie dann; der Stahl war in beiden Tiegeln vollkommen geschmolzen; der Stahlklumpen aus dem thönernen Tiegel war mit Blasen erfüllt, deren Wand krystallinisch war; derjenige aus dem Kalktiegel war dagegen ganz frei von Blasen und genau nach der Gestalt des Tiegels geformt. Diese Ergebnisse dienen offenbar den früheren zur Bestätigung. Wenn



man statt des Kalktiegels einen Magnesiatiegel (siehe unter *Keramik*) anwendet, so erhält man dasselbe Resultat. Der Verf. bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass es sehr leicht sei, durch Drücken (in einer Form) aus Magnesia sehr dauerhafte und unschmelzbare Tiegel herzustellen. Magnesia und Kalk besitzen in gleichem Maasse die Eigenschaft, keine schmelzbaren Verbindungen mit dem Eisenoxyd zu bilden; sie weichen in dieser Hinsicht wesentlich von der Kieselsäure ab, welche jetzt der vorwiegende Bestandtheil der Tiegel und feuerfesten Ziegel ist. Es wäre wünschenswerth, dass man bei pyrotechnischen Arbeiten die feuerfesten kieseligen Stoffe durch feuerfeste kalkige Substanzen zu ersetzen suchte; die Metallurgie des Eisens würde dabei besonders grosse Vortheile finden. Es bleibt noch ein Punkt zu erörtern übrig, welchen die Versuche des Verf. über die Blasen des Stahls nicht genügend aufgeklärt haben. Wenn ein Metall spritzt, so stösst es die Gase, welche das Spritzen veranlassen, im Allgemeinen erst im Moment des Erstarrens aus; man kann dies beim Kupfer, Silber, Platin etc. leicht beobachten. Der Stahl besitzt auch diese Eigenschaft, und es scheint hiernach, dass wohl eine gewisse Analogie zwischen diesen Erscheinungen stattfinden könne. Der Verf. theilt zuletzt noch einen Versuch mit und sucht auf Grund desselben die Blasenbildung im Stahl zu erklären, hebt aber dabei ausdrücklich hervor, dass er diese Erklärung nur als eine Hypothese betrachtet. Wenn man in unvollkommen lutirten feuerfesten thönernen Tiegeln Schmiedeeisen, weichen Stahl, harten Stahl, schwarzes und weisses Gusseisen schmilzt und diese Metalle wieder erkalten lässt, so bemerkt man an denselben Folgendes: Der Klumpen von Schmiedeeisen enthält keine Blasen. Der Klumpen von weichem Stahl ist mit Blasen erfüllt. Der Klumpen von hartem Stahl hat merklich weniger Blasen. Das schwarze Gusseisen enthält keine Blasen; die in die Höhe geschleuderten und auf den Klumpen zurückgefallenen Tröpfchen deuten jedoch an, dass ein Spritzen stattgefunden hat, aber vor dem Erstarren des Metalls. Das weisse Gusseisen endlich enthält keine Blasen. Setzt man nun voraus, dass diese Metalle im geschmolzenen Zustande das Eisenoxyd auflösen, aber dass diese Auflösung (obschon in Berührung mit dem Kohlenstoff des Stahls) die Eigenschaft besitze, erst bei einer gewissen höheren Temperatur Kohlenoxydgas hervorzubringen, dass ferner diese Temperatur ungefähr dem Schmelzpunkt des weichen Stahls entspreche, also erheblich höher sei, als der Schmelzpunkt des weissen Gusseisens, so kann man das verschiedene Verhalten dieser Metalle in Bezug auf das Spritzen und die Blasenbildung erklären. Das Schmiedeeisen enthält keinen Kohlenstoff, entwickelt daher, obschon nach der Hypothese Eisenoxyd enthaltend, kein Kohlenoxydgas, es entstehen also in demselben auch keine Blasen. Die beiden ausser



dem Eisen zugleich Kohlenstoff enthaltenden Metalle, Gusseisen und Stahl, dagegen müssen nach dem Schmelzen um so mehr Blasen enthalten, je näher ihr Schmelzpunkt der Temperatur liegt, bei welcher die Reaktion zwischen dem Eisenoxyd und dem Kohlenstoff stattfindet, weil die Gase um so weniger Zeit haben, vor dem Erstarren des Metalls zu entweichen. Sollte es auffallend erscheinen, dass Eisenoxyd und Kohlenstoff bei hoher Temperatur unverändert neben einander bestehen können, so erinnert der Verf. an Deville's Versuche über die Dissociation, nach welchen sogar Wasserstoff und Sauerstoff bei hoher Temperatur neben einander bestehen können, ohne eine Verbindung einzugehen.

Siemens<sup>1)</sup> hat in Birmingham für seine eigene Rechnung einen Stahlschmelzofen nach seinem Regenerativprincip<sup>2)</sup> gebaut, der Resultate giebt, die man bis jetzt dort für unmöglich hielt. Der Ofen fasst 14 Schmelztiegel zu durchschnittlich 45 Pfd. Stahl und eine Muffel. In 24 Stunden werden 6 Güsse gemacht, so dass die tägliche Produktion 3780 Pfd. beträgt. Der Verbrauch an Kohlenklein beträgt täglich  $1\frac{1}{2}$  Tonnen à 6 Sh. oder nur ca. 18 Ctr. pro Tonne Stahl. Bei den gewöhnlichen Sheffielder Oefen sind für die gleiche Leistung  $3\frac{1}{2}$  Tonnen Koks à 25 Sh. nöthig, so dass nur an Brennmaterial täglich über 4 Pfd. Sterl. erspart werden. Ausserdem halten die Tiegel 6 Güsse aus, anstatt wie in den gewöhnlichen Oefen nur 4.

Bérard<sup>3)</sup> hat ein Verfahren zur unmittelbaren Erzeugung von Gussstahl mit Gasen beschrieben. Der Flammofen hat zwei durch eine Herdbrücke getrennte Sohlen, auf denen das Roheisen abwechselnd oxydirend durch Gebläseluft und reducirend mittelst eingeblasenen Wasserstoffs und Kohlenoxydgases behandelt wird, wobei der Oxydationsherd immer die Temperatur für den Reduktionsherd liefert. Bei der Oxydation bilden Eisen, Mangan, Silicium, Aluminium etc. eine Schlacke und Schwefel, Phosphor etc. werden theilweise oxydirt, bei der reducirenden Wirkung geht verschlacktes Eisen wieder in Metall über und Phosphor und Schwefel werden als Wasserstoffverbindungen verflüchtigt. Man verarbeitet zu Décazeville bei jeder Operation 1000—1200 Kilogr. Roheisen auf guten Stahl.

Graham Stuart und W. Baker<sup>4)</sup> beschäftigten sich mit

1) Siemens, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 368.

2) Jahresbericht 1860 p. 660; 1862 p. 354, 732; 1863 p. 402, 764; 1864 p. 725.

3) Bérard, Berggeist 1865 No. 65; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 103.

4) Graham Stuart und W. Baker, Chemic. Soc. Journ. (2) II p. 390; Chemic. News X p. 245.

der Untersuchung des Stickstoffgehaltes des Stahls und Eisens und fanden, dass Stahl und Schmiedeeisen den Stickstoff nicht als wesentlichen und sogar nur selten als zufälligen Bestandtheil enthalten und dass der Stickstoff somit auch mit den Eigenschaften des Stahls in keinem Zusammenhange stehe.

Im Anschluss an eine frühere Notiz<sup>1)</sup> stellte T. E. Vickers<sup>2)</sup> neue Versuche an über den Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Festigkeit des Stahls. Die absolute Festigkeit des Stahls nimmt bis zu 1,25 Proc. Kohlenstoffgehalt zu, wo sie pro Quadratmillimeter 108,60 Kilogr. beträgt, Roheisen nur 9—10 Kilogr. Die relative Festigkeit ist bei einem kohlenstoffärmeren Produkt grösser als bei einem daran reicheren. Gussstahl zeichnet sich in beiderlei Hinsicht aus.

Nach der von Scheuren<sup>3)</sup> veröffentlichten Ansicht kann die Stahlcementation durch Kohlenstoff allein und durch blossen Contact ohne Dazwischenkunft von festen oder flüchtigen Cyanüren stattfinden. Kohlenoxydgas cementirt nicht; entgegen Caron's Ansicht, kann der beim Chenot'schen Process erhaltene Eisenschwamm<sup>4)</sup> im Contact mit Kohle je nach der Temperatur und Zeitdauer mehr oder weniger stark cementirt werden; die Cementation findet bei Eisenschwamm rascher als bei Eisenstäben statt.

Ch. Blondeau<sup>5)</sup> hat eine ausführliche Monographie über den Stahl veröffentlicht. Diese umfasst a) einen geschichtlichen Ueberblick über die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Ueberführung des Eisens in Stahl; hier werden die Versuche und Arbeiten von Clouet, Guyton-Morveau, Leplay und Laurent, Macintosh, Fremy, Caron, R. Marchand (von Halle), Despretz, Otto und Graham, Margueritte etc. besprochen; b) in der zweiten Abtheilung beschreibt der Verf. die chemischen Untersuchungen über Eisen, Stahl und Roheisen, von denen er genaue Analysen ausgeführt hat. Die mittleren Resultate seiner Analysen giebt folgende Tabelle:

1) Jahresbericht 1862 p. 72.

2) T. E. Vickers, Revue universelle 1865 IX p. 540; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 44.

3) Scheuren, Revue universelle IX 1865 p. 556; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 311.

4) Jahresbericht 1855 p. 10; 1862 p. 133.

5) Ch. Blondeau, Monit. scientif. 1866 p. 535—560.



	Gewöhl.	Schwed.	Krupp-		Graues	Weisses
	Stabeisen.	Stabeisen.	stahl.	Wootz.	Roheisen.	Roheisen.
Kohlenstoff	0,1430	0,1360	0,5321	0,5842	4,6430	3,8260
Stickstoff	0,0253	0,0226	0,0814	0,0631	0,0354	0,0281
Schwefel	0,0016	0,0015	0,0012	0,0011	0,0086	0,0054
Phosphor	0,0425	0,0321	0,0015	0,0017	0,9631	0,8342
Silicium	0,0913	0,0435	0,0325	0,0421	0,7241	0,9643
Eisen	99,6963	99,7643	99,3513	99,3078	93,6258	94,3420
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Im Durchschnitt sind enthalten :

	im Stabeisen	im Stahl	im Roheisen
Kohlenstoff	0,1395	0,5580	4,2348
Stickstoff	0,0239	0,0722	0,0318
Schwefel	0,0016	0,0012	0,0070
Phosphor	0,0373	0,0016	0,8989
Silicium	0,0674	0,0373	0,8442

c) In der *dritten* Abtheilung werden die Arbeiten über die Einwirkung des Kohlenstoffs auf das Eisen, in der *vierten* die der Gase auf das Eisen abgehandelt; in letzterer Beziehung wurden dem Versuche unterworfen Ammoniak, Cyan, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlenoxyd, Kohlensäure. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den von Margueritte u. A. erhaltenen. In einem *letzten* Abschnitte beleuchtet der Verf. die verschiedenen Verfahren der Stahlfabrikation (Frischstahl, Puddelstahl, Bessemerstahl, Cementstahl, Gussstahl).

## Silber.

Beermann<sup>1)</sup> stellte auf Altenauer Hütte Versuche an über das Pattinsoniren<sup>2)</sup> mit und ohne Zwischenkrystalle<sup>3)</sup>. Es ergaben sich folgende Resultate: 1) Bei Zwischenkrystallen ging die Entarmung rascher, sodass man allmähig von dem dritten Kessel als Einsatzkessel zum sechsten übergehen konnte und dabei hinreichend armes Kaufblei erhielt; dagegen aber erfolgten grössere Mengen ärmerer Reichbleie. Der Grad der Entarmung und Anreicherung, je nachdem man den Einsatz in verschiedene Kessel gab, war folgender :

1) Beermann, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 254.

2) Jahresbericht 1858 p. 59; 1859 p. 90; 1862 p. 168, 174 u. 176; 1864 p. 98; 1865 p. 129.

3) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde 1865 Bd. IV p. 140.



Einsatzkessel.	Armblei.	Reichblei.
	Qt. Ag im Ctr.	Qt. Ag im Ctr.
3	0,09	59
4	0,09	55,5
5	0,08	60
6	0,15	60,5

hrend, wie oben bemerkt, der Durchschnittsgehalt des gewöhnlichen Reichbleies 75 und des Armbleies 0,26 Qt. beträgt. Der Gewinn an Zeit und Material, welcher durch die raschere Entarmung erzielt wird, ist dadurch reichlich wieder verloren, dass man eine grössere Menge reines Reichblei ins Treiben geben müsste. 2) Es traten bei Zwischenkrystallen dadurch Störungen in dem regelmässigen Verlauf des Processes ein, dass nicht völlig gefüllte Kessel zur Schöpfung kommen konnten. Dieser Umstand zeigt sich nicht, wenn man, wie in Freiberg, Werke von verschiedenem Silbergehalt zum Nachsetzen hat, die in Altenau fehlen. 3) Man brauchte bei Zwischenkrystallen mehr Brennmaterial, was hauptsächlich darin begründet ist, dass bei der gewöhnlichen Drittelmethode das nach der Schöpfung von  $\frac{2}{3}$  Krystallen im Kessel zurückbleibende angereicherte Drittel durch fernere Feuerung nicht flüssig erhalten zu werden braucht, sondern bei unterlassener Feuerung im breiigen Zustande in den ungeheizten kalten Nachbarkessel in grossen Kellen übergeschöpft wird, während bei Zwischenkrystallen einmal der nächste Nachbarkessel zur Aufnahme der Zwischenkrystalle, wenn eine genügende Sonderung der Mutterlauge von den Krystallen erreicht werden soll, dann aber auch der Kessel selbst, mit dem Angereicherte in den zweiten Nachbarkessel durch ein Gefälle gelangen kann, zum Aufschmelzen des angereicherten Restes nochmals erhitzt werden muss. Bei gewöhnlicher Krystallisation ohne Kesselfüllung hört also alle Feuerung mit dem Einschmelzen der Kesselfüllung auf, wogegen bei Zwischenkrystallen der Kessel selbst zum Aufschmelzen des Angereicherten und der Nachbarkessel zur Aufnahme der Zwischenkrystalle der Heizung bedarf. 4) Bei Bildung von Zwischenkrystallen ist die Arbeitsvermehrung eine sehr beträchtliche, indem hierbei die ganze Kesselfüllung bis auf einen Rest von 20—25 % krystallisiert und gepresst werden muss, während jetzt nur  $\frac{2}{3}$  des Kesselinhalts überzukrystallisieren sind. Das Zurückbringen des angereicherten Drittels erfordert wenig Zeit. Durch Bildung von Zwischenkrystallen wird das Verfahren complicirter, erfordert stete und strenge Überwachung, namentlich wenn man, wie zu Freiberg, die Arbeit teilweise bezahlt. 5) Es ist wohl bei Herstellung von Zwischenkrystallen auf eine grössere Haltbarkeit der Kessel hingewiesen, weil diese leer ständen; zu Altenau leiden aber die Kessel nicht sehr und es kommt eigentlich nur bei den unteren beiden Kesseln und zwar bei beiden Verfahrungsweisen vor. Es sind z. B. zu Altenau seit 13

Monaten keine Kessel eingewechselt. Zu Lautenthaler Hütte auf dem Harze ist man durch luftdichte Verschlüsse vor Schürloch und Aschenfall dem Schadhafwerden der Kessel noch mehr entgegen getreten, dabei auch zu einer wesentlichen Brennstoffersparung gelangt.

O. Hofmann<sup>1)</sup> (in Freiberg) beschreibt nach G. Küstel's *Nevada and California processes of Silver and Gold extraction*<sup>2)</sup> die sogenannte amerikanische Pfannenamalagation. Im Jahre 1861 erregte Mr. Smith grosse Aufmerksamkeit durch seinen Amalgamationsprocess<sup>3)</sup>, vermittelt dessen er im Stande war, die Erze, ohne sie vorher zu rösten, unter Hinzufügung einiger Chemikalien (wie Kupfervitriol, Schwefelsäure, Aetzkali) in eisernen Pfannen von 4 Fuss Durchmesser in der sehr kurzen Zeit von 5—6 Stunden zu verarbeiten. Die Construction der Pfannen war damals noch unvollkommen und liess keine grössere Beschickung als 50 Pfd. Erz zu. Seit jener Zeit erfolgten nur wenig Verbesserungen im ausschliesslich chemischen Theile dieses Processes, die ganze Pfannenordnung wurde jedoch nach und nach so vervollkommt, dass gegenwärtig Wheeler's 4 Fuss weite Pfanne mit 750—800 Pfd. Erz beschickt wird und die Amalgamation in 3 Stunden incl. des Eintragens und Abzapfens beendet ist. Diese bedeutende Kürzung der Arbeitszeit erreichte Wheeler durch gesteigerte und innige Reibung des Erzes und Quecksilbers mit dem eisernen Läufer, resp. den eisernen Schuhen, wodurch er die Anwendung von Chemikalien entbehrlich machte und die Zerlegung des Schwefelsilbers durch Reibung mit Eisen bewirkte. Dass die Zerlegung des Schwefelsilbers in letztgenannter Pfanne vorzüglich durch innige Reibung des Erzes und Quecksilbers mit Eisen geschieht, beweist der Umstand, dass man in derselben das Erz ohne Zusatz irgend welcher Chemikalien verarbeitet und doch ein um 10—15 Proc. höheres Ausbringen erreicht, als in der gewöhnlichen eisernen Pfanne unter Anwendung von Chemikalien, mittelst der man das Silber nicht weiter als bis zu 50 oder 60 Proc. extrahiren kann, obwol man alle möglichen Versuche anstellte mit dem Kupfervitriol und dem Tabak- und Theeabsud, was vernünftiger oder unvernünftiger Weise eine Vermuthung zulies, dass er die Zerlegung der Sulfurete bewirken könnte. Die Menge des ausgebrachten Silbers hängt von der Beschaffenheit des Erzes ab; denn nicht alle Silbererze können in Pfannen verarbeitet werden, und es scheint, da noch zu wenig Versuche über das Verhalten der verschiedenen Silbererze in den Pfannen angestellt wurden, die Schwierigkeit der Zersetzung mit dem Schwefelgehalt und besonders

1) O. Hofmann, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 327, 343 u. 374.

2) Vergl. Küstel's Beschreibung des Dampfquickfasses von Veatch, Jahresbericht 1863 p. 137.

3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861 p. 207; 1862 p. 83; 1863 p. 7.



mit jenem des Antimons zu wachsen. Silberhaltige Arsen-, Eisen- und Kupferkiese oder solche Erze, in denen Antimon vorherrscht, müssen vorher geröstet werden. Arsenverbindungen lassen sich übrigens leichter verarbeiten als antimonische. Die Annahme, dass langsame Bewegung für die Amalgamation vortheilhaft sei, ist irrthümlich und durch die neuesten Erfahrungen genügend widerlegt. Bis zu welchem Grade die Bewegung mit Vortheil gesteigert werden kann, ist noch nicht ermittelt; aber 60 Umdrehungen per Minute, bei einem richtig construirten Läufer, ist hinreichend. Die Behandlung der Golderze weicht im Allgemeinen nicht wesentlich ab von jener der Silbererze, nur dass man bei ersterer weder Hitze noch Chemikalien anwendet. 95 Proc. des Goldgehaltes, den die trockene Probe angiebt, ist man im Stande zu extrahiren. Erze, welche das Gold in einem solchen Zustande enthalten, dass es durch Mahlen nicht frei gemacht werden kann, müssen einem nicht chlorirenden Rösten unterworfen werden. Die Pfannenamalgamation ist eigentlich eine sehr verbesserte Arastraamalgamation und gegenwärtig für Nevada und Californien, wo Brennmaterial und Arbeitskraft so theuer, die beste Methode Gold- und Silbererze zu verarbeiten, trotz der bedeutenden Verluste, die man dabei erleidet. Die Resultate dieser Methode sind jedoch bedeutend besser, als jene der Arastraamalgamation. Silbererze, 12 Stunden lang nach der Arastraamalgamation mit Chemikalien behandelt, ergeben nicht halb so viel Silber, als durch 3 Stunden ohne Chemikalien in Wheeler's Pfanne behandelt. Die erhöhte Temperatur wird durch Dampf erzeugt, den man unmittelbar in den Quickbrei leitet. Hinsichtlich der Details müssen wir auf die mit zahlreichen Abbildungen versehene Abhandlung verweisen.

### Gold.

A. Arents<sup>1)</sup> beschreibt das in Californien übliche Kent'sche Röstverfahren für Gold- und Silbererze. Es soll die Vorbereitung zur europäischen Fässeramalgamation sein, wie es bis jetzt das chlorirende Rösten im Flammenofen war. Die Amalgamation ist bis jetzt fast ohne Ausnahme die alleinige Silberextraktionsmethode in den oben erwähnten Staaten gewesen und wird trotz ihrer Mängel vermuthlich noch lange ihr Regiment behaupten. Sollen bessere, schon bewährte Prozesse in ausgedehnterem Maasse eingeführt werden, so müssen jene Hindernisse aufgehoben und geschickte Hüttenarbeiter herangezogen werden. Vorläufig aber sind jene da, während diese fehlen. Der Kent'sche Process besteht nun in der Kürze in Folgen-

1) A. Arents, *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 245.  
Wagner, *Jahresber.* XII.



des Pulverisiren des Erzes bis zu einer Feine, wie sie zur Röstung in Flammenöfen erforderlich ist, in den hiesigen westlichen Staaten meistens durch Pochwerke bewerkstelligt. Anmengen des Pulvers zu einem steifen Brei mit Kochsalzlösung und Bildung von Kuchen oder Steinen, die dann lufttrocken gemacht und bei Zutritt von Luft bei nicht zu hoher Temperatur gebrannt werden. Die Kuchen werden gewöhnlich zerbrochen, was ziemlich leicht geht und den Fässern zur Amalgamation übergeben, die nach den bekannten Principien ausgeführt wird. Modificationen und kleine Aenderungen der Apparate bei der hiesigen Ausführung der Amalgamation sind theils bekannt, theils zu unwichtig, um erwähnt zu werden.

Ueber das im vorigen Jahresbericht von W. Crookes<sup>1)</sup> beschriebene Verfahren der Goldamalgamirung sind weitere Mittheilungen von B. Silliman (siehe unter *Quecksilber*) gemacht worden, aus denen hervorgeht, dass der Urheber der Natriumamalgamation nicht Crookes, sondern H. Wurtz (in Neuyork) ist.

H. Honsell<sup>2)</sup> lieferte eine eingehende Schilderung der Goldgewinnung bei der *nassen Aufbereitung* in Schemnitz. Von grossem Interesse ist die Beschreibung der Mühlgoldgewinnung.

Zur Erkennung von Gold in goldähnlichen und Silber in silberähnlichen Legirungen empfiehlt Ad. Philipps<sup>3)</sup> eine Lösung von salpetersaurem Silber. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung auf die reine, blanke Oberfläche von echtem Gold oder Silber, so bleibt die Lösung vollkommen klar und die Oberfläche des Metalls vollkommen blank; auf der reinen blanken Oberfläche eines unedlen Metalls oder einer Legirung solcher Metalle wird durch die Silberlösung sofort ein schwarzer Fleck erzeugt. Die Methode beruht darauf, dass das Silber aus seiner Lösung durch Gold nicht, wol aber durch die unedlen Metalle gefällt wird. Auch die gewöhnlichen Goldwaaren von 14karätigem Gold lassen die Silberlösung klar. Auf Vergoldungen und Versilberungen entsteht der schwarze Fleck erst nach einiger Zeit, je nachdem die Gold- oder Silberschicht dicker oder dünner ist und je nachdem man eine mehr oder weniger concentrirte Lösung anwendet. Zur Prüfung auf Vergoldungen und Versilberungen dient am besten eine sehr concentrirte Lösung, etwa 1 Th. Silbersalpeter gelöst in 2—5 Th. destillirten Wassers; zur Unterscheidung des Goldes von goldähnlichen Legirungen und des Silbers von silberähnlichen Legirungen genügt eine Lösung von 1 Th. Silber-

1) Jahresbericht 1865 p. 132.

2) H. Honsell, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 231.

3) Ad. Philipps, Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1866 p. 118; Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 55; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 194.

eter in 15—20 Th. Wasser. Philipps empfiehlt seine Methode einfacher und sicherer wie die Löwe'sche mit Kupferchlorid<sup>1)</sup>. Recht bemerkt C. Thiel<sup>2)</sup> zu vorstehender Probe, dass die Silb-  
lösung zur Nachweisung von Vergoldungen kaum besondere Vor-  
e biete, da in allen goldähnlichen Legirungen ausser Kupfer stets  
Metalle vorhanden sind, welche auch das Kupfer aus seinen Lö-  
gen fällen; zur Unterscheidung von Silber und Silberlegirungen  
silberähnlichen aber sei das Verfahren kaum zuverlässig, da das  
er nur bei Versilberungen ganz rein, bei anderen Silberwaaren aber  
mit Kupfer legirt ist und letztere nicht immer weiss gesotten sind.

### Nickel und Kobalt.

W. Wright<sup>3)</sup> macht Mittheilungen über Kobalt- und  
Nickelgewinnung. Beim Behandeln der gerösteten kupferhal-  
tigen Kiese auf nassem Wege bleibt nach dem Füllen des Kupfers eine  
Flüssigkeit zurück, die Kobalt und Nickel in reichlicher Menge ent-

Wright schlägt nun vor, die Flüssigkeit mit Kalkmilch oder  
den Sodarückständen zu fällen, den Niederschlag zu trocknen, mit  
— 40 Th. Sand, 15—20 Th. Sodarückstand und 15—20 Th.  
Le und, wenn möglich (?), mit arsenhaltigen Substanzen zu mischen.  
Gemeenge wird dann in einem Flammenofen geschmolzen und in  
Art Speise verwandelt, die auf gewöhnliche Weise zu Gute ge-  
ht wird.

### Kupfer.

D. Chiado<sup>4)</sup> construirte einen Ofen zum Zugutemachen  
Kupfererze, welchen er Hydropyrogenofen nennt. Der  
Apparat besteht: a) aus zwei Oefen, einem Krummofen und  
einem Flammenofen; der erstere liegt über dem letztern, sodass beide  
einen einzigen Ofen bilden; b) aus einer durch den Ofen selbst  
gezogenen Aeolipile oder einem Generator, welcher zwei oder mehrere  
Pfeifen von Wasserdampf erzeugt, die auf die zu verhüttenden Erze  
wirken; letztere fallen nach gehöriger Vorbereitung aus dem Krumm-  
ofen in den Flammenofen hinab. Durch die chemische Einwirkung des

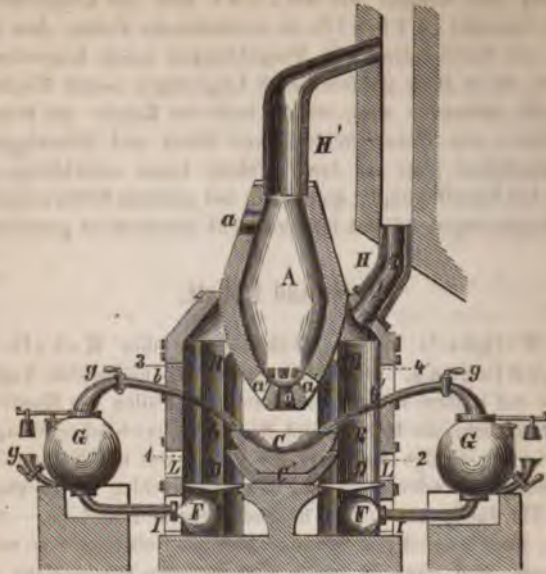
1) Jahresbericht 1861 p. 94.

2) C. Thiel, Gewerbebl. f. das Grossherzogthum Hessen 1866 p. 119;  
Jahresbericht 1864 p. 110.

3) W. Wright, Bullet. de la société chim. 1866 Juin p. 476.

4) D. Chiado, Génie industriel 1866 Avril p. 158; Dingl. Journal  
XX p. 360; Polyt. Centralbl. 1866 p. 998; im Auszuge Berg- u. hüt-  
t. Zeit. 1866 p. 348; Chem. Centralbl. 1866 p. 896.

Fig. 10.



Wasserdampfes auf die Erze lässt sich mittelst eines einzigen Processes und mit einem im Verhältniss zu den bisher üblichen Methoden sehr geringen Zeitaufwande direct gares Kupfer darstellen, welches in den

Handel gebracht werden kann, ohne erst noch raffinirt werden zu müssen. Dieses Resultat wird augenscheinlich durch die besondere Einrichtung und die gleichzeitige Wirkung der beiden Oefen bedingt; denn das im Krummofen vorbereitete Erz gelangt von selbst nach der erforderlichen Zeit ohne die geringste Temperaturerniedrigung in den Flammenofen, und die Einwirkung der Hitze des letztern auf das Erz beginnt in demselben Momente, in welchem es aus dem Krummofen in ihn hinabfällt, wodurch natürlich an



Zeit und Brennmaterial erspart wird. Fig. 10 stellt eine Seitenansicht des neuen Ofens mit der Aeolipile oder dem Dampfgenerator dar. Fig. 11 ist ein Grundriss des Ofens, und zwar in der obern Hälfte im Durchschnitt nach der Linie 1—2, also beinahe in der Ebene des Reduktionstiegels oder Sumpfes, in der untern Hälfte hingegen im Durch-



schnitt nach der Linie 3—4, an der Basis des Krummofens. Die aus den zugute zu machenden Erzen und Holzkohle bestehende Beschickung wird durch die kleine Thür *a* in den Krummofen *A* aufgegeben. Unter diesem liegt der Flammenofen *B*, in welchen das Brennmaterial kommt; in demselben sind vier oder noch mehr Widerlager angebracht, welche den Krummofen tragen. Das durch die Stichöffnungen *a' a'* (welche gleichzeitig zur Beförderung der Verbrennung in diesem Theile des Flammenofens bestimmt sind) abfließende Schwarzkupfer fließt nach dem Tiegel *C*, der in einem grössern Tiegel *C'* steht, welcher zur Aufnahme der Schlacke dient. Der Brennstoff wird durch die Thüren *b' b'* auf den Rost aufgegeben. Die Kessel *FF*, welche den Dampfkammern Dampf zuführen, liegen unter diesem Roste. Diese Aeolipilen oder Dampfkammern *GG* sind mit Sicherheitsventilen und Düsen und die letzteren mit Hähnen *gg* versehen, welche die Dampfströme in den Ofenraum leiten. *HH'* sind die Essen der beiden Oefen, welche in eine grössere gemeinschaftliche Esse münden. *H* ist mit einem Register *h* versehen, mittelst dessen sich der Zug des Flammenofens reguliren lässt. Das flüssige Kupfer wird durch die Stichlöcher *II* abgestochen und in Rosetten gegossen; dann wird die Asche entfernt und Luft zugelassen, um den Verbrennungsprocess in beiden Oefen zu unterhalten. Die von dem Tiegel *C* abgezogenen Schlacken werden durch die Schlackenthüren *LL* entfernt.

Beim Betriebe wird der ganze Apparat gehörig abgewärmt; dann wird die aus den abgerösteten Erzen und Holzkohle bestehende Beschickung in den Krummofen aufgegeben. Ist der letztere beschickt, so wird tüchtig geschürt, bis das Schwarzkupfer durch die Abstiche *a' a'* in den Tiegel *C* des Flammenofens zu fließen beginnt. Der Tiegel ist zur Aufnahme des Metalls bereits abgewärmt, denn er ist von dem Feuer umgeben, welches durch das von Zeit zu Zeit durch die Oeffnungen *b' b'* aufgegebene Brennmaterial unterhalten wird. In diesem Stadium des Processes müssen die Hähne *gg* geöffnet werden, sodass der Wasserdampf auf das im Tiegel bereits angesammelte Schwarzkupfer strömt; letzteres geräth dann ins Kochen, die Schlacken schwimmen auf der Oberfläche des flüssigen, durch die Einwirkung des Wasserdampfs gegarten Kupfers, indem sich letzteres in Folge seines grössern specifischen Gewichts im untern Theile des Tiegels hält; die Schlacken werden mittelst eines Hakens abgezogen, und sobald sich eine genügende Menge Garkupfer angesammelt hat, wird in die Formen abgestochen. Da aber die beiden Oefen in continuirlichem Betriebe stehen, so darf das Aufgeben der Beschickung nicht eher unterbrochen werden, als bis der ganze Erzvorrath reducirt ist oder bis nach mehrtägigem ununterbrochenen Betriebe der Ofen selbst einer Reparatur bedarf.

Nach der Berg- und hüttenmännischen Zeitung<sup>1)</sup> soll das Raffiniren des Kupfers im Bessemerofen bessere Resultate geben als das übliche Raffiniren im Flammenofen.

W. Meyer<sup>2)</sup> führte den Rachtteofen zum Verschmelzen der Kupfererze<sup>3)</sup> auf dem Elbkupferwerke bei Hamburg ein.

Der von M. Gerstenhöfer<sup>4)</sup> (in Dresden) construirte Röstofen (Terrassen- oder Schüttofen) — siehe unter *Schwefel* und *Schwefelsäure* — ist zum Rösten der Kupferrohsteine in Mannsfeld und zum Rösten der kiesigen Kupfererze in Swansea eingeführt worden.

Bei der hydrometallurgischen Kupfergewinnung<sup>5)</sup> aus oxydischen Erzen mittelst Lösen durch Salzsäure und Fallen mit Eisen bilden die rückständigen Cementationslaugen, die vorherrschend Eisenchlorür enthalten, ein sehr lästiges Produkt. (Im Jahre 1864 bot eine Rheinische Hütte eine Prämie von 100 bis 1000 Thlr. für das Nutzbar-, respective Unschädlichmachen dieser Rückstände.)<sup>6)</sup> W. Henderson<sup>7)</sup> liess sich nun in England kürzlich ein Verfahren zur Verwerthung dieser Laugen patentiren, wie es ganz ähnlich in Deutschland schon mehrfach vorgeschlagen worden ist. Die Laugen werden mit einer kleinen Menge (ca. 1 Pfd. auf 450 Liter) fein gepulverten Braunisteins angerührt, dann in flachen Sümpfen oder Gefässen der Luft und dem Lichte ausgesetzt und endlich wiederholt durch Dornwände, ganz ähnlich wie die Salzsoolen auf Gradirwerken, geführt. Unter Abscheidung von Eisenoxyd gehen dabei die Laugen in Eisenchloridlösung über, welche wieder zur Extraktion von Kupfer aus den Erzen benutzt wird. Das Kupfer wird wieder durch Eisen gefällt und die Lauge wie oben behandelt etc.

Odernheimer<sup>8)</sup> beschreibt die Kupferextraktion mittelst *Salzsäure* auf der Braubacher Hütte in Nassau. Der beim Verschmelzen von Blei-, Silber- und Kupfererzen, sowie Gold- und Silberkrätzen fallende Kupferstein wird zu wiederholten Malen concentrirt, dann fein gepocht, gemahlen, in einem Flammofen todteröstet, in steinernen Töpfen mit verdünnter Salzsäure übergossen und unter stetem Umrühren aufgelöst. Man entleert dann den ganzen Inhalt

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 68.

2) W. Meyer, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 202.

3) Jahresbericht 1863 p. 154.

4) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in Preussen XIV p. 1; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 337.

5) Jahresbericht 1865 p. 150.

6) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 121.

7) Henderson, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 304; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 8; Polyt. Centralbl. 1866 p. 472.

8) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 82; Dingl. Journ. CLXXX p. 164; Polyt. Centralbl. 1866 p. 759.



jedes Topfes in andere grosse irdene Töpfe, verdünnt mit Wasser, lässt den Rückstand absetzen, zieht die klare Lauge in die Fällungsapparate ab, erhitzt sie mittelst Dampfes zum Kochen und fügt unter Umrühren Kalkmilch hinzu. Das niedergeschlagene, sich gut absetzende grüne Kupferoxydhydrat wird, nachdem die überstehende geklärte Lösung von Chlorcalcium abgelassen ist, in Sumpfe abgezapft, wo es sich setzt und, nachdem dasselbe die gehörige Consistenz angenommen hat, unter einer hydraulischen Presse entwässert. Nach völligem Trocknen verschmelzt man die Substanz im Krummofen auf Schwarzkupfer und macht dieses im kleinen Herde gar. Der in Salzsäure unlösliche Antheil des Steines wird zur Gewinnung seines Gold-, Silber- und Bleigehalts der Bleiarbeit zugetheilt. Ein Dampfkessel liefert den Dampf zum Kochen der Kupferlauge und für eine Dampfmaschine, welche eine Pumpe und die Rührwerke treibt.

Die Berg- und hüttenmännische Zeitung<sup>1)</sup> bringt über die Schwefelsäurelaugerei für Schwarzkupfer in Fahlun folgende Notizen. Das silber- und goldhaltige granulirte Kupfer befindet sich in zwei neben einander stehenden bleiernen Kästen mit siebartig durchlöcherter Boden. Damit das Kupfer regelmässig von Schwefelsäure benetzt wird, befindet sich oberhalb der Kästen ein Gefäss, welches, wenn es von Schwefelsäure vollgelaufen ist, kippt und abwechselnd die Säure in den einen oder anderen Lösekasten ergiesst. Kupfervitriollauge und gold- und silberhaltiger Schlamm fliessen durch die Siebböden in ein darunter befindliches Reservoir, worin sich der Schlamm absetzt, worauf man die klare Lauge, je nach ihrer Concentration, in die Krystallisirkästen überzieht und an eingehängten Bleistreifen Kupfervitriol auskrystallisiren lässt oder die Lauge vorher noch abdampft. Der Kupfervitriol wird zum grössten Theil durch ein reducirendes Rösten, Verschmelzen des Rostes etc. auf metallisches Kupfer zugutegemacht.

Rosettenkupfer aus Maydan Pek in Serbien enthielt nach Eschka<sup>2)</sup>

Arsen	0,410
Silber	0,055
Gold	Spur
Sauerstoff	0,551
Kupfer	98,984
	<hr/>
	100,000

J. L. Kleinschmidt<sup>3)</sup> untersuchte die Zwischen-

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 104.

2) Eschka, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 173.

3) J. L. Kleinschmidt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 294.



produkte und Edukte der Phoenixhütte in Ober-Ungarn mit folgenden Resultaten:

*Rohlech ohne eingemengte Schlacke und Lehmsohle.*

S	25,49
Cu	23,03
Fe	50,00
Sb	1,04

Summa 99,56

*Oberlech.*

S	22,25
Cu	60,00
Fe	16,52
Sb	0,10
Schlacke	1,50

Summa 100,37

*Rohlech mit Schlacke und Lehm.*

S	24,45
Cu	22,25
Fe	48,32
Sb u. Schlacke	4,00

Summa 99,02

*Schwarzkupfer mittl. Qualität.*

Cu	93,10
Sb	2,56
Fe	3,43
Co u. Ni	0,10
S	1,04

Summa 100,23

*Rohschlacke erblasen bei grossem Zusatz von Schwarzkupferschlacke.*

Si O <sub>2</sub>	45,20
Ca O	6,28
Mg O	2,40
Fe O	42,69
Cu	0,63
S	2,61
Co	Spur

Summa 99,81

*Schwarzkupferschlacke.*

Si O <sub>2</sub>	25,36
Fe O	70,13
Sb	0,10
As	0,10
Ca O	0,15
Cu	1,06
S	1,55
Mg O	0,20
Co u. Ni	Spuren

Summa 93,65

a) *Abzugskupfer.*

Co	0,800
Ni	1,200
S	2,391
Sb	22,500
Cu	73,053

Summa 99,944

b) *Dasselbe Abzugskupfer aus dem Spleissofen.*

Cu	94,489
Sb	4,000
Ni	1,433

Summa 99,922

*Hammergares Kupfer.* Liess sich zu Formen schmieden, war jedoch nicht von der Güte des früher erzeugten.

Ni	0,1
Sb	0,4
Cu	99,5 Cu durch Verlust

Summa 100,0

*Abzugsabzugskupfer.* Erhalten durch Verschmelzen der Abzüge von a.

Cu	69,40
Co	0,85
Ni	1,10
Sb	28,65 durch Verlust

Summa 100,00

Wie Ulex<sup>1)</sup> in den verschiedensten Thieren einen Kupfergehalt fand, so hat auch W. Wicke<sup>2)</sup> die allgemeine Verbreitung dieses Metalls im Erdboden, in den Pflanzen und Thieren nachgewiesen, sodass dieselbe jetzt als eine ausgemachte Thatsache gelten kann. Wicke stellt a. a. O. die bisher bekannt gewordenen Mittheilungen über diese Verbreitung des Kupfers zusammen; nach seinen eigenen Versuchen enthält jeder Boden eine geringe Menge Kupfer, in jeder Pflanzenasche fand er dieses Metall (nach den mitgetheilten Angaben Kupferoxyd von 0,012 Proc. der Asche in Platanenblättern, bis 0,130 Proc. in Buchenblättern), ebenso wurde das Vorkommen des Kupfers im menschlichen und thierischen Organismus constatirt.

Phosphorkupfer. Zu den im vorigen Jahresberichte<sup>3)</sup> mitgetheilten Notizen über technisch verwendbare Verbindungen von Kupfer und Phosphor sind folgende Bemerkungen der *Chemical News*<sup>4)</sup> nachzutragen. Im Jahre 1848 nahm Alex. Parkes in Birmingham ein Patent auf die Verwendung von Verbindungen des Kupfers, Zinks, Nickels und anderer Metalle mit Phosphor. Die Resultate der namentlich mit Kupfer von ihm angestellten Versuche waren sehr günstig, namentlich in Bezug auf Tenacität, Härte und Gleichartigkeit der Legirung, die er zu Röhren, Schiffbeschlägen, Walzen für Kattundruckerei etc. empfahl. Jetzt wird die Fabrikation von phosphorhaltigem Kupfer (mit  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proc. Phosphor) auf den ausgedehnten Werken der *Stephenson Tube Company* zu Birmingham mit Erfolg im Grossen betrieben. Die Legirung lässt sich im heissen wie im kalten Zustand schmieden, ziehen und walzen; sie findet ihre Hauptverwendung zu grossen Walzen für den Kattundruck. Die günstigen Ergebnisse der Fabrikation werden allem Anschein nach von der sorgfältigsten Auswahl der Materialien und gewissen Details der Darstellung bedingt.

C. Puscher<sup>5)</sup> (in Nürnberg) schlägt eine Aetzflüssigkeit für Kupfer vor, die ebenso gut wie Salpetersäure oder die von H. Schwarz und R. Böhme<sup>6)</sup> vorgeschlagene Mischung von Kali-

1) Jahresbericht 1865 p. 156.

2) W. Wicke, Nobbe's landwirthschaftl. Versuchsstationen VIII p. 59.

3) Jahresbericht 1865 p. 156.

4) *Chemical News* 1865 XII p. 172; *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 374; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 30; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 550; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 65; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 158.

5) C. Puscher, *Fürther Gewerbezeit.* 1866 p. 51; *Dingl. Journal* CLXXXI p. 487; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 276.

6) Vergl. *Annal. der Chemie u. Pharm.* LXVI p. 63; *Dingl. Journal* CLX p. 313; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 1027 (an letztem Orte sind die Namen Kupfer und Stahl verwechselt!).

chlorat, Salzsäure und Wasser wirkt, aber kein Gas entwickelt<sup>1)</sup>. Man mischt 3 Th. käufliche concentrirte Salpetersäure mit 1 Th. Wasser und fügt der Mischung dann 0,5 Th. gepulvertes chromsaures Kali zu. Nach einigem Umrühren hat sich der grösste Theil des chromsauren Kali gelöst und die Flüssigkeit ist zur Aetzung fertig. Dünne Kupferschablonen, wie sie in grosser Menge zu Kinderspielen zum Patroniren benutzt und namentlich von Paris billig geliefert werden, bedürfen einer 1—1 $\frac{1}{2}$ stündigen Zeit. Die in der Flüssigkeit enthaltene Chromsäure giebt hier einen Theil ihres Sauerstoffes zur Oxydirung des Kupfers her, sie wird dadurch zu Chromoxyd reducirt, welches sich anfangs mit noch unzersetzter Chromsäure zu braunem, chromsaurem Chromoxyd verbindet, daher sich die Flüssigkeit bald braun färbt. Später zersetzt sich auch diese Chromsäure und die Flüssigkeit färbt sich theils vom gebildeten salpetersauren Kupferoxyd, theils vom gleichzeitig entstandenen salpetersauren Chromoxyd grün. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so bedarf es nur eines neuen Zusatzes von chromsaurem Kali, um die Flüssigkeit wieder zum Aetzen brauchbar zu machen. Da die Kupferschablonen sehr gedrückte Preise haben, so stellte Puscher zugleich Versuche über einen brauchbaren und billigen Aetzgrund an und empfiehlt nachstehende Mischung. 1 Loth schwarzes Pech wird in einem eisernen Pfännchen bei mässiger Wärme geschmolzen und dann 2 Loth Japanisches Wachs, 1 $\frac{1}{2}$  Loth Colophonium und 1 Loth Damarharz zugefügt. Nachdem Alles geschmolzen, setzt man kurz vor dem Erstarren noch 1 Loth Terpentinöl zu. Beim Gebrauch erwärmt man die Kupferbleche auf einer eisernen Platte und überzieht dieselben mittelst eines Pinsels mit dem geschmolzenen Aetzgrunde.

### Kupfer- und andere Legirungen.

F. Crace-Calvert und Johnson<sup>2)</sup> stellten Versuche an über die Einwirkung von Mineralsäuren (namentlich Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure) auf Zink, Zinn und Kupfer und auf die wichtigsten von deren Legirungen, namentlich Messing und Bronze. Die erhaltenen Resultate sind zunächst von wissenschaftlichem, aber auch von praktischem Interesse. Die hauptsächlichsten derselben sind folgende: 1) die Wirkungsstärke einer Säure auf eine Legirung kann nicht immer nach der bekannten Wirkung derselben Säure auf die einzelnen Metalle, aus denen die Legirung besteht, vorausgesagt

1) Eine vorzügliche Aetzflüssigkeit für Kupfer ist eine wässerige concentrirte Lösung von Eisenchlorid-Chlornatrium.

2) F. Crace-Calvert und Johnson, Chemical News 1866 No. 322 p. 98; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 302.



werden; 2) eine Abänderung in dem Verhältnisse der einzelnen Metalle, die nicht grösser als 10 Proc. zu sein braucht, ändert zuweilen vollständig den Charakter einer Legirung in Bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Säuren oder ihre Löslichkeit in denselben; 3) Wasser ändert fast in allen Fällen sehr bedeutend die Wirkung der Säuren auf Metalle und Legirungen. — Unter anderen interessanten Thatsachen hob der Verf. folgende hervor: Würfel von reinem Zink wurden gleich lange, 2 Stunden, und bei verschiedenen Temperaturen mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration behandelt. Concentrirte Säure zeigte in der Kälte keine Wirkung, löste aber bei  $150^{\circ}$  C. das Metall langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wurde Zink mit Schwefelsäure behandelt, die 4—5 Atom Wasser auf 1 Atom Schwefelsäure enthielt, so wurde viel Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> mit Spuren von schwefliger Säure frei, durch Schwefelsäure aber, die 7 und mehr Atom Wasser enthielt, wurde nur Wasserstoff entwickelt. War nicht genug Wasser vorhanden, um das gebildete schwefelsaure Zinkoxyd zu lösen, so wurde die Wirkung natürlich verzögert. Die Beschaffenheit der Metallfläche hatte einen deutlichen Einfluss auf das Verhältniss der Lösung. Ein frisch gefeilter, mit Alkohol gewaschener und getrockneter Zinkwürfel wurde von  $\text{SO}_3$ , 9 HO in der Kälte kaum angegriffen, während sich von einem ähnlichen Würfel (1 Kubikcent.), welcher eine Woche lang der Luft ausgesetzt gewesen und dadurch etwas oxydirt war, in derselben Säure in 2 Stunden 3 Grm. lösten. Kupfer gab mit Vitriolöl bei  $150^{\circ}$  C. nur schweflige Säure, in der Flasche fand sich aber neben schwefelsaurem Kupferoxyd Schwefelkupfer und freier Schwefel. Die Einwirkung derselben Säure auf Zinn gab ebenfalls schweflige Säure und freien Schwefel,  $\text{SO}_3$ , 4 HO und  $\text{SO}_3$ , 5 HO lösten Zinn unter Entwicklung eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, aber ohne Bildung von Schwefelzinn. In  $\text{SO}_3$ , HO löste sich ein Messing Cu Zn, das aus Kupfer und Zink im Verhältniss der Atomgewichte dieser Metalle zusammengesetzt war, gleichmässig unter Entwicklung von schwefliger Säure; wurde das Verhältniss des Kupfers vermehrt, so löste sich das Messing schneller, als ein anderes, das mehr Kupfer enthielt. Mit  $\text{SO}_3$ , 3 HO ergab sich das umgekehrte Resultat, obgleich auch hier schweflige Säure unter den gasförmigen Produkten der Reaktion auftrat. Die Legirung Cu Zn, die fast gleiche Gewichttheile Kupfer und Zink enthält, wurde von Salpetersäure von 1,14 spec. Gew. gleichmässig gelöst, bei 24stündigem Eintauchen in Salpetersäure von 1,08 spec. Gew. löste sich aber Zink und Kupfer im Verhältniss von 5:1. Durch concentrirte Salzsäure verlor die Legirung Cu Zn nur das Zink,

1) Vergl. H. Kolbe, Jahresbericht 1861 p. 162.

während ein Würfel von schwammigem Kupfer ungelöst zurück. Durch verdünnte Salzsäure von 1,05 spec. Gew. wurde in einer Sekunde kein Zink daraus gelöst, während aus Legirungen, die 4—5 Atome Zink auf 1 Atom Kupfer enthielten, fast alles Zink gelöst wurde. In Legirungen, die mehr als 2 Atome Zink auf 1 Atom Kupfer enthielten, wurden durch verdünnte Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. rasch angegriffen, die Legirung Cu Zn aber kaum; mehr Kupfer bewirkte mehr Schutz. Unter den Bronzen wurden die Legirungen Cu und Cu<sub>2</sub> Sn durch Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. nur sehr angegriffen, während Legirungen, die mehr von dem einen oder andern Bestandtheile enthielten, weit rascher gelöst wurden. Legirungen, die überschüssiges Kupfer enthielten, waren gegen die Einwirkung concentrirter Salzsäure geschützt, während die, welche Zink im Ueberschuss enthielten, sich weit rascher lösten, als die einzelnen Metalle, aus denen sie bestanden. Alle Legirungen von Kupfer und Zinn waren bis zu einem gewissen Grad gegen die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure geschützt; die welche 10, 15 und 35 Theile Kupfer enthielten, verhielten sich fast gleich.

Auch über die Wirkung des Seewassers auf einige Metalle und Legirungen stellten die Verf. <sup>1)</sup> Versuche an. Am Ende nahmen sie von dem Metall oder der Legirung Platten von 20 Quadratcentim., reinigten dieselben mit Sorgfalt, damit die Einwirkung des Seewassers möglichst vollständig stattfinden konnte, dann stellten sie von jedem Metall zwei Platten in besondere Gefässe, worin sie in das gleiche Volumen Meerwasser tauchten. Verlauf eines Monats wurden die Platten heraus genommen, die Oberfläche anhaftenden Verbindungen sorgfältig entfernt, die Platten getrocknet und wieder gewogen, und auf diese Weise ward ihr Gewichtsverlust bestimmt. Um den erhaltenen Resultaten grösseren praktischen Werth zu verleihen, berechneten die Verf. die Wirkung von 100 Theilen Seewasser auf 1 Quadratmeter jeden Metalles und erhielten dann nachstehende Werthe:

Stahl . . . . .	29,16 Grm.
Eisen . . . . .	27,37 "
Kupfer (beste Sorte) . . . . .	12,96 "
Kupfer (geringere Sorte) . . . . .	13,85 "
Zink . . . . .	5,66 "
Verzinktes Eisen . . . . .	1,12 "
Bergzinn . . . . .	1,45 "
Seifenzinn . . . . .	1,45 "
Blei (beste Sorte) . . . . .	Spur
Blei (ordinäres) . . . . .	Spur

1) F. Crace-Calvert u. R. Johnson, London Journ. of arts Mai p. 296; Dingl. Journ. CLXXX p. 301; Polyt. Centralbl. 1866 p.



Diese Ergebnisse dürften zu folgenden Schlüssen berechtigen: Das jetzt zum Schiffbau am meisten verwendete Metall, das Eisen, ist am leichtesten angegriffen. 2) Das Eisen wird indessen durch Berziehen mit Zink sehr wesentlich gegen die Einwirkung des Seewassers geschützt; deshalb würde die Anwendung von verzinktem (galvanisirtem) Eisen anstatt blossen Eisens für Schiffbauer vom grössten Vortheile sein. Die vorstehenden Thatsachen bestätigen vollkommen die früheren Beobachtungen der Verf., denen zufolge Eisen und Eichenholz, wenn beide mit einander in Berührung sind, gegenseitig so auf einander wirken, dass sie sehr bald zerstört werden, wegen beim Contact von verzinktem Eisen mit Eichenholz eine solche Wirkung nicht stattfindet. 3) Bei der ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen die zerstörenden Einwirkungen des Seewassers erscheint es gerathen, dieses Metall zum Schutze eiserner Schiffe gegen jene Einwirkungen anzuwenden; allerdings ist reines Blei zu weich, um die Abnutzung, der die Schiffsböden ausgesetzt sind, tragen zu können; es dürfte sich aber wol eine Bleilegirung ermitteln lassen, welche den Anforderungen des Schiffbaues entspricht. Da Versuche, die mit einer so geringen Menge Seewasser angestellt worden, über die Einwirkungen des Oceans auf Metalle keinen genügenden Aufschluss zu geben vermögen, so wiederholten die Verf. ihre Experimente mit Platten von 40 Centim. ins Gevierte, welche einen Monat lang an der englischen Westküste (bei Fleetwood) so in das Meer gesenkt wurden, dass sie beständig unter Wasser sich befanden; mittelst flächseiner Stricke waren sie an ein Holzgerüst in solcher Weise befestigt, dass zwischen ihnen und diesem letzteren eine galvanische Wirkung nicht stattfinden konnte. Bei diesen Versuchen ergaben sich folgende Metallverluste:

Stahl . . . . .	105,31 Grm.
Eisen . . . . .	99,30 "
Kupfer (beste Sorte) . . . . .	29,72 "
Zink . . . . .	34,34 "
Verzinktes Eisen . . . . .	14,42 "
Blei (beste Sorte) . . . . .	25,69 "
Blei (ordinäre Sorte) . . . . .	25,85 "

Diese Resultate geben zu folgenden Bemerkungen Veranlassung: Zunächst war die Wirkung unter diesen Verhältnissen weit intensiver, als bei den im Laboratorium ausgeführten Versuchen, bei denen die Metallplatten in einer geringen Seewassermenge sich befanden. Wahrscheinlich wurden diese Resultate durch mehrere, gleichzeitig wirkende Ursachen bedingt, nämlich dadurch, dass das Metall der beständig erneuernden Oberfläche des Seewassers ausgesetzt war; ferner dadurch, dass das Wasser durch seine fortwährende Bewegung eine



bedeutende Reibung auf die Platten ausübte, da bei Fleetwood eine starke Fluth und Brandung stattfindet. Diese Ansicht erhält durch die Thatsache Bestätigung, dass ohne Zweifel der Gewichtsverlust der Bleiplatten zum bei weitem grösseren Theile nicht durch die auflösende Wirkung des Seewassers, sondern dadurch herbeigeführt wurde, dass in Folge der reibenden Bewegung des Sandes und der Holzunterlagen, an welchen die Platten befestigt waren, Bleitheilchen gelöst wurden. Nachdem aber diese Ursache der Zerstörung an den Bleiplatten beobachtet worden war, wurden später die anderen Metallplatten auf das Sorgfältigste dagegen geschützt. Auch auf verschiedene Messing-sorten erstreckten sich die Untersuchungen. Platten derselben wurden einen Monat lang der Einwirkung des Seewassers ausgesetzt; die Verff. erhielten nachstehende Resultate: Wirkung von 200 Litern Seewasser auf 1 Quadratmeter Fläche der folgenden Legirungen:

<i>a) Zusammensetzung der Legirung.</i>		<i>Menge des aufgelösten Metalls.</i>
Kupfer (rein)	50	1,110 Kupfer
Zink (rein)	50	10,537 Zink
	100	11,647
<i>β) Im Handel vorkommendes Messing:</i>		
Kupfer	66,0	0,579 Eisen
Zink	32,5	3,667 Kupfer
Eisen und Blei	1,5	3,324 Zink
	100,0	7,570
<i>γ) Muntz-Metall (Blech):</i>		
Kupfer	70,0	0,438 Eisen
Zink	29,2	4,226 Kupfer
Eisen und Blei	0,8	2,721 Zink
	100,0	7,385
<i>δ) Muntz-Metall (in Barren):</i>		
Kupfer	62,0	0,501 Eisen
Zink	37,0	2,697 Kupfer
Blei und Eisen	1,0	3,493 Zink
	100,0	6,691
<i>ε) Besonders dargestelltes Messing:</i>		
Kupfer	50,0	0,365 Zinn
Zink	48,0	7,040 Kupfer
Zinn	2,0	3,477 Zink
	100,0	10,882

Aus Vorstehendem folgt, in welcher verschiedener Weise Seewasser auf Messing von abweichender Zusammensetzung und wie es auf die einzelnen Bestandtheile dieser Legirung von Kupfer und Zink in Folge der Gegenwart einer sehr geringen Menge eines anderen Metalles wirkt. So löst sich von reinem Messing das Zink sehr rasch auf und schützt somit das Kupfer. Zinn hingegen schützt das Zink, begünstigt aber

die Einwirkung des Seewassers auf das Kupfer. Der grosse Unterschied in der Wirkung des Meerwassers auf reines Kupfer und auf Muntzmetall wird nach der Ansicht der Verff. nicht allein dadurch bedingt, dass Zink mit dem Kupfer legirt ist, sondern dass die Legirung ausserdem noch eine Menge Blei und Eisen enthält. Es dürfte demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die Anwendung dieser Legirung zu den Kielen der Schiffe grosse Vortheile darbieten würde. Der Umstand, dass das Seewasser auf Blei nicht einwirkt, veranlasste die Verff. zu vergleichenden Versuchen über das Verhalten des Bleies zu einigen anderen Sorten von Wasser, nämlich zum Wasser der *Manchester Corporation*, zum Brunnenwasser, zum destillirten Wasser bei freiem Luftzutritte und zu letzterem in freiem Zustande. Bei achtwöchigem Verweilen in 200 Litern dieser Wässer erlitt eine Bleiplatte von 1 Quadratmeter Oberfläche nachstehende Verluste:

in Wasser der Manchester Corporation	2,094 Grm.
„ Brunnenwasser . . . . .	1,477 „
„ destillirtem Wasser bei Luftzutritt .	110,003 „
„ luftfreiem destillirten Wasser . .	1,829 „
„ Seewasser . . . . .	0,038 „

J. Robinson (in Manchester) hat bei seinen in dieser Richtung angestellten Versuchen gefunden, dass eine Legirung von Blei, Zinn und Antimon der Einwirkung des Seewassers besser widersteht, als alle übrigen, von ihm auf ihr Verhalten gegen dieses geprüften Metalle und Metalllegirungen.

Phipson<sup>1)</sup> beobachtete eine Abnahme der Temperatur bei der Bereitung gewisser Legirungen. Bei der Bereitung gewisser Amalgame und Legirungen findet, wie bekannt ist, öfters eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur statt. Die Entstehung von Kälte unter diesen Umständen ist weniger bekannt. Döbereiner hat zuerst auf eine Temperaturerniedrigung aufmerksam gemacht, welche entsteht, wenn man eine Bleizinnlegirung mit einer Bleiwismuthlegirung vereinigt und wenn man dieselben Metalle mit Quecksilber verbindet. Eine sehr merkwürdige Temperaturerniedrigung findet aber statt, wenn man 207 Grm. Blei, 118 Grm. Zinn, 284 Grm. Wismuth und 1617 Grm. Quecksilber zusammen mischt. Die Lufttemperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen wurde, war  $+17^{\circ}$  und das Thermometer ging sofort auf  $-10^{\circ}$  herunter. Selbst wenn die Verhältnisse nicht ganz genau wie angegeben verwendet werden, wird so viel Kälte erzeugt, dass die Feuchtigkeit der Atmosphäre sich an den Wandungen des Gefässes condensirt. Die Gegenwart von

1) Phipson, *Bullet. de la société chim.* 1866 Avril p. 243; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 894.

Es scheint dem Verf. nicht wesentlich zu sein, dagegen die des Wismuths. Die Ursache der Erkältung liegt jedenfalls in dem plötzlichen Umsichgreifen eines so dichten Metalls wie Wismuth, welches unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet.

E. Kopp<sup>1)</sup> untersuchte keltische Schmuckgegenstände. Die bei Mackviller bei Saverne (*Bas-Rhin*) in alten Gräbern aufgefundenen Gegenstände sind offenbar keltischen Ursprungs und rühren aus der Periode der römischen Herrschaft her.

1) Ein grosser, mit einer ziemlich dicken weisslichen Kruste bedeckter Ring:

Zinn	7,785
Kupfer	89,710
Silber	0,410
Blei	1,290
Eisen	0,520
	<hr/> 99,715

2) Kleiner Ring:

Zinn	13,312
Kupfer	83,755
Silber	0,403
Blei	1,804
Eisen	Spur
	<hr/> 100,274

3) Dicker schwärzlicher Ring, von hornigem oder holzartigem Aussehen. Die Masse lässt sich mit dem Messer schneiden. Die Textur ist homogen und feinkörnig. Mit einem harten Körper gerieben, nimmt sie sofort eine schöne Politur an. Bis zu 200° lässt sie sich, ohne zu erweichen, erhitzen, darüber hinaus entwickelt sie weisse Dämpfe, die sich leicht entzünden lassen, als Rückstand bleibt eine zusammenhängende, gebranntem Thone ähnliche Masse, die hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd besteht. Im Ganzen besteht der Ring:

Verbrennliche organische Materie	41,50
Mineralbestandtheile . . . .	58,50
	<hr/> 100,00

Durch Aether und Benzin lassen sich organische Substanzen ausziehen, mit Salpetersäure entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Wahrscheinlich ist der Ring daher auf diese Weise gemacht worden, dass man zu einer bituminösen oder harzigen Substanz in der Wärme feine Pulvertrockenen Thon hinzufügte und das Ganze durch Pressen in die gehörige Form brachte. A. H. Church<sup>2)</sup> analysirte

<sup>1)</sup> E. Kopp, Compt. rend. LXI p. 1068; Bullet. de la société chim. Férier p. 99; Chem. Centralbl. 1866 p. 287.

<sup>2)</sup> A. H. Church, Journ. of the chem. Society (2) III p. 215; Chem. Centralbl. 1866 p. 48; Journ. f. prakt. Chemie XCIX p. 127.



zwei in England aufgefundene, offenbar aus der römischen Zeit stammende *Bronzenadeln* mit folgendem analytischen Resultate:

Kupfer . . . . .	84,27	84,90
Zink mit etwas Eisen .	14,70	13,00
Zinn . . . . .	2,36	1,03
Blei und Unreinigkeiten	—	1,07
	101,33	100,00

Die erstere beider Proben besass eine glänzende Goldfarbe, die zweite war weniger glänzend. Zwei andere aus der celtischen Periode herrührende Proben von *Armbündern* zeigten folgende Zusammensetzung:

Kupfer . . . . .	86,49	88,19
Zinn . . . . .	6,76	3,64
Zink . . . . .	1,44	9,13
Blei . . . . .	4,41	—
Verlust und Sauerstoff	0,90	—
	100,00	100,96

Nach V. Kletzinsky<sup>1)</sup> soll ein gutes Hartloth durch Legiren von 4 Th. Zinn, 6 Th. Wismuth, 18 Th. Zink und 72 Th. Kupfer erhalten werden. Die nämliche Vorschrift *verbo tenus* giebt seltenerweise auch E. Icery<sup>2)</sup>. H. Wagner<sup>3)</sup> (in Pfungstadt) theilt bewährte Vorschriften zur Herstellung von Lagermetall (für Dampf- und andere Maschinen) mit. Es unterliegt wol keinem Zweifel, dass die Instandhaltung der Lager bei Maschinen oft mit viel Mühe, Zeitverlust und Geldaufwand verbunden ist. Wichtig hierbei ist, dass jeder Fabrikant in den Stand gesetzt wird, sich seine Lager mit leichter Mühe und in kurzer Zeit selbst anzufertigen. Je nach den Zwecken und Anforderungen, welche an ein Lager gemacht werden, verwendet Verf. verschiedene Compositionen. So hat sich bei den Lagern an der Dampfmaschine (Kreuzkopflager, Hauptlager etc.), selbst bei allen Geschwindigkeiten und unter manchen, oft sehr ungünstigen Verhältnissen, folgende Composition vortrefflich bewährt. 18 Th. Zinn, 24 Th. Zink, 4,5 Th. Blei, 3 Th. Antimon, 0,5 Th. verzinn-tes Eisen (Weissblech) und 0,5 Th. Kupfer. Das Zinn, Blei und Antimon werden in einem Graphit- oder Eisentiegel unter einer starken Decke von Holzkohlenpulver rasch eingeschmolzen und alsdann das Zink nach und nach zugesetzt. Wenn alles vollständig geschmolzen und der Tiegel hell kirschroth geworden, werden das verzinn- te Eisen-

1) Polyt. Centralbl. 1866 p. 679.

2) Polyt. Centralbl. 1866 p. 758.

3) H. Wagner, Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1866 No. 36 p. 281.

blech und Kupfer eingetragen und mit einem eisernen Stabe gut umgerührt. Während des Schmelzens muss der Tiegel möglichst bedeckt bleiben, damit keine Oxydation eintritt, eine Ueberhitzung desselben ist sorgfältig zu vermeiden. Die alten ausgelaufenen Rothgusslager werden sorgfältig verzinnt und nachdem an ihren 4 Seiten und in der Mitte etwa 4 Linien breite Löcher gebohrt (welche aber nicht ganz durchgehen), an ihre Lagerstelle zurückgebracht. Nachdem nun die Welle durch Unterlegen in ihrer richtigen Lage ist, wird dieselbe, sammt altem Lager, mit glühenden Holzkohlen umgeben und beide so lange erwärmt, bis das Lager anfängt, dunkelkirschroth zu werden. Nun werden die Kohlen rasch entfernt und die Seiten des Lagers mit vorher gerichteten Pappdeckeln und plastischem Thone wohl verwahrt und der Raum zwischen Lager und Welle mit der Composition ausgegossen. Auch kann in Ermangelung eines alten Lagers die Composition einfach in das handwarme Lagergestell gegossen werden, nachdem man seine Innenfläche mit feingeschlemmtem Graphit ausgerieben. Selbstredend muss Lagerbock und Welle auch in diesem Falle mit Pappdeckel und Thon wohl verwahrt werden. Das erkaltete Lager wird herausgenommen und etwa überstehende Theile werden mit der Säge und Feile entfernt. Bei Papierholländern, welche bei ihrer Geschwindigkeit auch einen grossen Druck auszuhalten haben, bewährte sich diese Composition vortreflich. Wünscht man zu einzelnen Zwecken eine grössere Härte, dann setzt man entweder noch 0,5 Th. Kupfer oder 1,5—2 Th. Antimon zu; jedoch dürfte dies nur in einzelnen Fällen dienlich sein. Bei einiger Uebung und Aufmerksamkeit ist jeder im Stande, diese Arbeiten auszuführen. Eine billigere Composition, welche aus 8 Th. Blei, 1 Th. Antimon und 1 Th. Kupfer besteht, bewährte sich besonders als Lager von Mahlgängen sehr gut und während Messinglager sich hier in kurzer Zeit ausnützen, ist an ersteren kaum eine merkliche Abnutzung wahrzunehmen. Eine Composition, welche aus 5 Th. Zink, 5 Th. Blei, 1 Th. Antimon und 1 Th. Messing (alte abgängige Lager) besteht, hat sich ebenfalls sehr gut bewährt und findet eine sehr vortheilhafte Anwendung als Nassmühlengerät, die in der Flüssigkeit der Mühlchen gehen. Zu demselben Zweck eignet sich eine Composition von 10 Th. Zink, 2 Th. Blei, 1 Th. Antimon und 2 Th. Messing. Da, wo sehr zarte und weiche Lager in Anwendung kommen sollen, ist folgende Composition anzuwenden: 3 Th. Zinn, 5 Th. Zink, 3 Th. Blei, 1 Th. Antimon und 1 Th. Kupfer. Eine Composition, welche aus 5 Th. Zink, 5 Th. Blei und 2 Th. Messing (alte Lager) besteht, ist ebenfalls zu empfehlen. Ein grosser Vorzug aller Compositionsager besteht ferner darin, dass sie sehr wenig Schmieröl verbrauchen und bei nur einiger Aufmerksamkeit stets kalt laufen.



Zum Schwarzfärben von Messingobjecten schlägt L. Knaffl<sup>1)</sup> vor, dieselben in eine auf 50° C. erwärmte Lösung von  $\frac{1}{2}$  Th. Arsensäure, 1 Th. Chlorwasserstoffsäure, 20 Th. Wasser und  $\frac{1}{4}$  Th. Schwefelsäure einzutauchen, abzuwaschen und zu trocknen. Berührt man den in die Lösung eingetauchten Gegenstand mit einem Zinkstäbchen, so geht die Ablagerung metallischen Arsens schneller von statten.

### Galvanotechnik.

M. Heeren<sup>2)</sup> beschreibt ein einfaches Mittel, Formen von Guttapercha, Wachs und Gyps leitend zu machen<sup>3)</sup>. Man bestreicht nämlich die Formen mittelst eines weichen Pinsels mit einer fast gesättigten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist von 85° Tr. (auf 100 Th. Weingeist 9 Th. salpetersaures Silber). Eine Lösung des Silbersalzes in Wasser kann man deshalb nicht anwenden, weil diese an der Form nicht haftet, sondern immer wieder zu kleinen Tröpfchen zusammenfließt. Man muss darauf achten, dass keine überflüssige Silbersalzlösung in den Vertiefungen der Form stehen bleibt, was man leicht dadurch erreicht, dass man mit einem andern weniger feuchten Pinsel die zu nassen Stellen betupft. Ist die Form auf diese Weise gleichmässig mit Silbersalzlösung befeuchtet, so bringt man sie, ehe sie trocken geworden ist, in ein Gefäss, welches Schwefelwasserstoffgas enthält. Bei kleineren Gegenständen genügt es, das Modell einige Secunden in ein Becherglas zu halten, auf dessen Boden man, durch Uebergiessen von Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure, Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Ist die Form indessen so gross, dass sie sich nicht leicht bewegen lässt, so kann man auch Schwefelwasserstoffgas durch einen Kautschukschlauch gegen die feuchte Form ausströmen lassen, wodurch sich dieselbe sogleich mit einer unendlich dünnen Haut von Schwefelsilber bekleidet. Nachdem nun die Form trocken geworden, was, da der Weingeist rasch verdunstet, schon nach wenigen Minuten der Fall ist, kann man sie sogleich in das

1) L. Knaffl, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 360; Dingl. Journ. CLXXXI p. 331; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 238; Polyt. Centralbl. 1866 p. 952; Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 56; Würtemb. Gewerbebl. 1866 p. 293.

2) M. Heeren, Mittheil. des hannov. Gewerbevereins 1865 p. 221; Dingl. Journ. CLXXIX p. 86; Polyt. Centralbl. 1866 p. 69; Polyt. Notizbl. 1866 p. 12; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 35.

3) R. Böttger schlug zu gleichem Zweck Phosphorsilber, G. Osann (gest. d. 10. Sept. 1866 zu Würzburg) Phosphorkupfer vor. Jahresbericht 1855 p. 45.



Kupfersalzbad einhängen, ohne befürchten zu müssen, dass sich die sehr feine Schicht Schwefelsilber von der Form ablöst. Die Leitungsfähigkeit des Schwefelsilbers steht der des Graphits nicht nach. Als der Verf. auf die beschriebene Weise einen ziemlich grossen Apfel damit bekleidete und ihn, an der Kathode eines Daniell'schen Elements hängend, in eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol brachte, bedeckte er sich nach kurzer Zeit gleichmässig mit einer festen Schicht von metallischem Kupfer. Die erhaltenen Copien sind durchaus getreu und lassen sich selbst mit bewaffnetem Auge keine Ungenauigkeiten entdecken. Anstatt der Silbersalzlösung kann man auch die Lösung des essigsäuren Kupferoxyds in Weingeist anwenden, indessen gelingt es nicht so leicht, eine scharfe Copie damit zu erhalten, weil Schwefelkupfer ein viel schlechteres Leitungsvermögen besitzt als Schwefelsilber. Der Vortheil dieser Methode besteht zum Theil darin, dass die so lästige und zeitraubende Arbeit, welche das Einreiben der Formen mit Graphit erfordert, umgangen wird; hauptsächlich aber darin, dass man auch die Theile der Form leicht mit einer leitenden Oberfläche versehen kann, wo ein Einreiben mit Graphit sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist. Formen von Stearinsäure kann man auf diese Weise nicht mit einer leitenden Oberfläche versehen, weil die Stearinsäure vom Alkohol gelöst wird; es gelingt indessen ausgezeichnet, Früchte aller Art, sowie Weichthiere mit Schwefelsilber zu überziehen.

H. Bouilhet<sup>1)</sup> hielt in der *Société d'encouragement pour l'industrie nationale* in Paris einen Vortrag über das Entstehen und die Fortschritte in der Galvanoplastik. Die in mehreren Zeitschriften veröffentlichte Abhandlung verbreitet sich namentlich über die galvanotechnischen Anstalten von Elkington<sup>2)</sup> und Chromstoffs.

### Zink.

F. W. Dähne<sup>3)</sup> liess sich (für England) einen Zinkofen (mit Oberwind) patentiren. Derselbe hat im Allgemeinen die Einrichtung eines belgisch-schlesischen Ofens mit nach abwärts gehender Flamme und unterscheidet sich von demselben dadurch, dass hinter dem eigentlichen Ofenraume *A* mit dem Rost *a* noch ein zweiter Raum *B* mit Muffeln liegt in welchem die vom Rost herkommenden unver-

1) H. Bouilhet, *Bullet. de la société d'encouragement* 1866 Avril p. 217; *Monit. scientif.* 1866 p. 817 u. 914; *Bullet. de la société chim.* 1866 Juillet p. 389.

2) Jahresbericht 1865 p. 194.

3) F. W. Dähne, *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 126.

Fig. 12.



brannten Gase durch heissen Oberwind vollständig verbrannt werden. Dieser kommt bei *b* aus der Hauptwindleitungsröhre, theilt sich in die über dem Ofengewölbe liegenden Röhren *c* und *d* und tritt durch in Zwischenräumen vorhandene Ansätze *e* von oben durchs Gewölbe in *B* ein. Zur Regulirung des Luftzutritts in den Ansatzröhren *e* befindet sich in jeder derselben ein Stopfen *f* (Fig. 12), dessen Stiel nach oben durch *d* geht und beliebig gelüftet werden kann. *g* Esse. *h* Muffeln. *i* Ofennischen. *k* Canäle zur Ableitung der Feuergase in die Esse *g*. *l* Aschenfall.

R. Böttger<sup>1)</sup> beschreibt ein neues Verfahren, Zink auf *chemischem Wege* mit Farbenüberzügen zu versehen. Hierzu eignet sich reines, besonders bleifreies Zink; das im Handel vorkommende, von den Spenglern (Flaschnern) vielfach benutzte dünne Zinkblech und die verschiedenen Sorten von Zinkdraht hat der Verf. als vollkommen ausreichend dazu erkannt. Ein wesentliches Erforderniss zum Gelingen der Versuche, insbesondere um recht brillante Farbennüancen zu erzeugen, ist indess noch, dass die Zinkbleche und Zinkdrähte vollkommen spiegelblank seien. Zu dem Ende empfiehlt es sich, sie kurz vor ihrem Gebrauche mit ganz feinem, durch schwache Salzsäure genetzten Quarzsand tüchtig zu scheuern, dann behende in Wasser zu tauchen und schliesslich, unter starkem Reiben, aufs Sorgfältigste mit weissem Fliesspapier abzutrocknen. So vorgerichtet, lassen sich nun die verschiedenen Zinkbleche und Zinkdrähte bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur durch blosses einfaches Eintauchen in eine und dieselbe Flüssigkeit mit den verschiedensten Farbennüancen be-

1) R. Böttger, Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 29; Polyt. Notizbl. 1866 p. 180; Dingl. Journ. CLXXXI p. 210; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 555; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1083; Chem. Centralbl. 1866 p. 624.



kleiden, je nachdem man sie nöthigt, eine längere oder kürzere Zeit darin zu verweilen. Lediglich von dieser Zeitdauer des Eintauchens hängt es ab, die eine oder die andere Farbe zum Vorschein kommen zu lassen. Die geeignetste Flüssigkeit hierzu ist eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd, die man sich auf folgende Weise bereitet. Man überschüttet 3 Gewichtstheile lufttrockenes weinsaures Kupferoxyd mit einer Auflösung von 4 Gewichtstheilen Aetznatron in 48 Gewichtstheilen destillirten Wassers. Arbeitet man mit einer solchen tief indigblau gefärbten Kupfersolution von  $+10^{\circ}\text{C.}$ , so bedarf es einer Zeit von genau 2 Minuten, um ein in die Flüssigkeit eingetauchtes Zinkblech violett gefärbt zu erhalten, bei einer Zeitdauer von 3 Minuten erhält man eine prachtvoll dunkelblaue Anlauffarbe, bei  $4\frac{1}{2}$  Minuten andauernder Eintauchung erscheint das Blech grün, bei  $6\frac{1}{2}$  Minuten goldgelb und bei  $8\frac{1}{2}$  Minuten purpurroth. Zeigt die Kupfersolution eine höhere oder tiefere Temperatur als die angegebene, so variirt der Eintritt der einen oder anderen Farbensnünanee innerhalb anderer kleiner Zeitintervalle. Höchst auffallend erscheint es, dass die Reihenfolge der nacheinander auftretenden Farben aufs Genaueste mit der Reihenfolge der Farben im prismatischen Spectrum zusammenfällt. Lässt man die Zinkplatte länger als  $8\frac{1}{2}$  Minuten in der erwähnten, nur  $10^{\circ}\text{C.}$  warmen Solution, so verschwindet die letztgenannte purpurrothe Anlauffarbe und an ihrer Stelle erscheint dann von Neuem, je nach der Länge fernerer Zeitdauer, die eine oder die andere der vorhin genannten Farbensnünancen, indess stets von geringerer Intensität, bis endlich nach tagelangem Eingetauchtsein das Zink sich mit einem dicken Ueberzuge von missfarbigem Kupferoxydul bekleidet. Spült man das Zinkblech, nachdem man die eine oder die andere gewünschte Farbe durch schnelles Herausziehen des Bleches aus der Flüssigkeit hat darauf zum Vorschein kommen sehen, recht behende in Wasser ab und trocknet es sorgfältig, so erhält man Ueberzüge von grosser Farbenpracht, von denen Verf. nur wünschen kann, dass sie der betreffenden Zinkindustrie zugute kommen und ihr von bleibendem Nutzen sein mögen. Ob diese prächtigen Anlauffarben auf Zink eine lange Dauer versprechen, ob sie vielleicht, mit einem passenden Lacküberzuge versehen, eine noch grössere Haltbarkeit erlangen, darüber werden erst noch fernere Erfahrungen und Versuche abzuwarten sein.

R. Böttger, der in früheren Jahren und oben ein Verfahren zum Hochätzen des Zinkes auf *chemischem Wege* <sup>1)</sup> beschrieb,

1) Jahresbericht 1858 p. 86; 1865 p. 200.



sucht nun dasselbe auf *galvanischem Wege*<sup>1)</sup> besser zu erreichen, namentlich dort, wo es sich um eine Ersetzung des Holzschnittes handelt. Hat man auf die in der frühern Notiz angedeutete Weise eine mit Salzsäure und Sand gehörig blank geschleuerte Zinkplatte mit einer Platinchloridlösung beschrieben, sodann mit Wasser abgewaschen und in noch feuchtem Zustande in eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür auf wenige Augenblicke gelegt, um die ganze Oberfläche der Platte (d. h. die auf derselben befindlichen Schriftzüge sowol wie die unbeschriebenen Stellen) mit einer ganz dünnen Schicht metallischen Goldes zu bekleiden, so sieht man nach hierauf erfolgter Einlage der Platte in höchst verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,2 spec. Gew. mit 16 Th. Wasser vermisch) in kurzer Zeit, besonders wenn man das in der Säure liegende Zinkblech fortwährend mit einem kleinen Pinsel überfährt, die auf der unbeschriebenen Zinkfläche abgelagerte dünne Goldschicht sich abblättern, während das auf der Platinschrift sitzende Gold fest darauf haften bleibt. Durch ein längere Zeit andauerndes Verweilen eines solchen Bleches in genannter Säure lassen sich nun, wie der Verf. früher gezeigt, die in Goldschrift auftretenden Schriftzüge zwar schon in ziemlich stark erhabener Manier ätzen; indess erzielt man doch noch weit stärkere Effecte, wenn man nunmehr eine auf solche Weise chemisch geätzte Zinkplatte mit der positiven Elektrode eines mässig stark erregten Volta'schen Elementes verbindet, die negative Elektrode dagegen in ein dünnes, gleich grosses Kupferblech ausmünden lässt und dann beide Platten innerhalb einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd auf eine Entfernung von wenigen Zollen einander senkrecht gegenüberstellt. Man lässt die Einwirkung des Stromes dann so lange andauern, bis die gewünschte Höhe der Aetzung erreicht ist, was in den meisten Fällen schon in ganz kurzer Zeit geschehen zu sein pflegt. Während nämlich das Zink von den unbeschriebenen blanken Stellen der mit der positiven Elektrode verbundenen Platte durch die galvanische Action in Auflösung geht, lagert sich eine äquivalente Menge metallischen Zinks auf die mit der negativen Elektrode verbundene Kupferplatte ab. Auf solche Weise ist es dem Verf. in der That gelungen, hinreichend hoch geätzte Zinkplatten, die den Holzschnitt ersetzen können, zu erzielen. Ein vollkommenes Gelingen des hier beschriebenen Verfahrens ist indess nur dann zu gewärtigen, wenn einem völlig bleifreie Zinkblechtafeln zu Gebote stehen.

1) R. Böttger, Jahresbericht des physik. Vereins in Frankfurt a. M. 1864 — 65 p. 58; Polyt. Notizbl. 1866 p. 194; Dingl. Journal CLXXXI p. 212; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 31; Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1866 p. 556; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1082; Chem. Centralbl. 1866 p. 734; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 306.

Ed. Ebermayer <sup>1)</sup> macht Mittheilungen über Versilberung und Vergoldung von Zink. Zahlreiche Kunstgegenstände und Luxusartikel werden in der neuern Zeit aus Zinkblech oder durch Zinkguss hergestellt und vergoldet oder versilbert. Eine directe Versilberung auf Zink durch Eintauchen ist nicht rathsam, denn obwohl Zink sich sehr leicht und auch schön mit Silber oder Gold überzieht, so wird doch dieser Ueberzug schon nach kurzer Zeit ganz unansehnlich und matt. Der Grund hiervon mag der sein, dass der Metallüberzug zu dünn ist, um das Zink vollkommen zu bedecken. Man kann sich einen schwachen Ueberzug ähnlich wie ein Gewebe vorstellen, indem sich zwischen den einzelnen Maschen Theile des nicht überzogenen Metalls befinden, die sich oxydiren und dadurch die Oberfläche unansehnlich machen. Es bleibt daher nichts übrig, als das Zink zuerst zu vermessen oder zu verkupfern. Hierzu genügt aber nicht, die Gegenstände durch blosses Eintauchen zu überziehen, sondern man muss einen haltbaren Niederschlag herstellen, was man durch eine cyankaliumhaltige Lösung und Anwendung der galvanischen Batterie erreicht. Im vorigen Jahre ist Weil's Verfahren <sup>2)</sup> mitgetheilt worden, Gegenstände durch blosses Einhängen an Zinkdrähten in eine mit Kalilauge versetzte Kupfervitriollösung, der man zur Verhütung eines Niederschlags Weinsäure oder Glycerin zufügt, zu verkupfern. — Ebermayer bemerkt noch, dass sich alle Gegenstände aus Zinkblech besser als gegossene zum Vermessen eignen, welche letztere, wenn nicht ganz vorsichtig verfahren wird, leicht schwarze Flecken bekommen.

Um Zinkblech schwarz zu färben, wird der zu behandelnde Gegenstand nach L. Knaffl <sup>3)</sup> mit einem Teig von feinem Quarzpulver und verdünnter Schwefelsäure blank geschleuert, dann einige Augenblicke in eine Lösung von 4 Th. schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak in 40 Th. Wasser, welche mit 1 Th. Schwefelsäure angesäuert ist, eingetaucht, mit Wasser abgespült und abgetrocknet. Dieser schwarze Ueberzug haftet auf Zink vollkommen, während die mittelst salpetersaurem Kupferoxyd oder Kupferchlorid hervorgebrachten Niederschläge nicht haltbar sind. Behandelt man den auf die angegebene Weise schwarzgefärbten Zinkgegenstand mit der Kratzbürste, so nimmt derselbe eine Bronzefarbe an, welche manchen Gegenständen ein sehr schönes Ansehen giebt.

1) Ed. Ebermayer, Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 15; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 136; Polyt. Centralbl. 1866 p. 952.

2) Jahresbericht 1865 p. 73.

3) L. Knaffl, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 360; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 248.



## Blei.

L. J. Igelström<sup>1)</sup> berichtet über das Vorkommen von Gediengenblei in den Eisen- und Manganerzlagernstätten von Pajsberg in Wermland (Schweden).

Everett<sup>2)</sup> (in Newyork) schlägt, veranlasst durch den hohen Preis, welchen die Eisenspäne in Amerika in der letzten Zeit angenommen haben, vor, die Weissblechschnitzel zur Zersetzung des Bleiglanzes zu benutzen. Man vermischt zu diesem Zweck 250 Kilogr. Bleiglanz in einem Flammenofen mit 62,5 Kilogr. Weissblechschnitzeln und erhitzt die Mischung, indem man alle 15 Minuten umrührt. Nach 1—2 Stunden ist die ganze Masse flüssig geworden und die Reduktion beendet. Man kann auch — was besser zu sein scheint — in der Art verfahren, dass man zunächst die Hälfte der Weissblechschnitzel in den Ofen bringt, dieselbe zum Glühen erhitzt und dann den Bleiglanz nebst der andern Hälfte der Weissblechschnitzel hinzufügt. Abgesehen davon, dass dieses Verfahren wohlfeiler ist und rascher zum Ziele führt als das gewöhnliche, gewährt es auch noch den Vortheil, dass das Zinn der Weissblechschnitzel, indem es sich mit dem Blei legirt, die Ausbeute vergrößert und die Qualität des Produkts für gewisse Anwendungen verbessert.

Ueber die Anwendung des Rachette'schen Ofens<sup>3)</sup> zum Ausbringen des Bleies macht die Berg- und hüttenmännische Zeitung<sup>4)</sup> folgende Mittheilungen. Zu Emser Hütte verschmilzt man für gewöhnlich eine aus 100 Ctr. geröstetem Bleiglanzschlieg mit durchschnittlich 50 Proc. Blei, 100 Ctr. reinen und unreinen Bleischlacken, 24 Ctr. Spatheisenstein, 16 Ctr. Kalk und 24 Ctr. Pudelschlacken bestehende Beschickung in zwei einförmigen und drei doppelförmigen Vogl'schen Bleiöfen bei 20—30 Proc. Brennmaterialverbrauch und 2 Zoll Windpressung. In 24 Stunden setzt man in ersteren 75, in letzteren 120 Ctr. geröstetes Erz durch und erhält neben Schlacke mit  $\frac{1}{2}$  Proc. Blei und wenig Bleistein mit 12—20 Proc. Blei Werkblei mit  $\frac{1}{10}$  Proc. Silber. Neuerdings hat man eine dreiwöchentliche Campagne in einem neuerbauten Rachetteofen dem Vernehmen nach mit ausserordentlich befriedigendem Erfolge abge-

1) L. J. Igelström, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 21; Chem. Centralbl. 1866 p. 75; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 47.

2) Everett, Technologiste 1865 Oct. p. 513; Polyt. Centralbl. 1866 p. 136.

3) Jahresbericht 1863 p. 23, 148 u. 154; 1864 p. 729.

4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 12.



führt. Dieser ist 10 Fuss lang, unten  $3\frac{1}{2}$  Fuss und oben 5 Fuss weit und 14 Fuss hoch mit 6 Wasserformen an jeder Seite, welche, bisher 12 Zoll lang, für die Folge 25 Zoll lang gemacht werden sollen, damit die Formmauer, welche leicht angefressen worden, stärker hergestellt werden kann. Als passendes feuerfestes Material haben sich aus halb feingemahlenem weissen Thon und halb feingemahlenem Koks gefertigte und lufttrocken eingemauerte Backsteine gut bewährt, welche rasch angewärmt werden müssen, damit sie eine der schmelzenden Beschickung möglichst widerstehende Kruste erhalten. Bei  $1\frac{1}{3}$  Zoll Düsenweite und 5 Linien Quecksilberpressung des Windes setzte man in 24 Stunden 300 Ctr. von obiger Beschickung durch, verbrauchte nur 10 Proc. Brennmaterial und erhielt eine reine Schlacke, selten mit bis  $\frac{1}{2}$  Proc. Blei.

G. Lunge<sup>1)</sup> giebt eine Beschreibung der Bleihütte der *Irish Mining Company* zu Ballycorus und des Bleiwerkes von Walker, Perkers & Co. zu Chester. In ersterem wird Bleiglanz unter Zusatz von etwas Kalk in einem Flammenofen verschmolzen, der Bleiregulus pattinsonirt und das silberhaltige Blei abgetrieben. Das Blei dient zur Fabrikation von Bleiröhren und Schrot. In dem Bleiwerke zu Chester stellt man ebenfalls Röhren und Schrot (siehe *Blei-präparate*) dar.

Die Frage, in welchem Verhältniss jedes der beiden Metalle einer Zinnbleilegierung an der Luft Oxyde bilde, ist nicht ohne Interesse, weil sich daraus auf die relative Oxydirbarkeit der beiden Metalle schliessen lässt, ferner beim häufigen Umschmelzen eine Veränderung in der Zusammensetzung des nicht oxydirten Theiles stattfinden und beim Erzeugen des zu Email dienenden Oxydgemisches, falls nicht die ganze Legierung in Oxyd umgewandelt wurde, ein Gemenge entstehen kann, in welchem die beiden Bestandtheile anders vertheilt sind, als in der Legierung. Crinsoz<sup>2)</sup> stellte daher (auf Bolley's Veranlassung) aus gegebenen Legierungen der beiden Metalle durch Erhitzen an der Luft und Umrühren das Oxydationsprodukt dar, trennte dies durch Schlämmen von dem nicht oxydirten Metalle und analysirte. Die Resultate waren:

die Legierung bestand:    das Oxydgemenge enthielt:

1. Sn 86,90	. . . .	Sn 96,09
Pb 13,10	. . . .	Pb 3,91

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXIX p. 444; CLXXX p. 43; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 323.

2) Crinsoz, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 9; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 573; Dingl. Journ. CLXXXII p. 78; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 398.

die Legirung bestand: das Oxydgemenge enthielt:

II. Sn 61,24	. . . . .	Sn 64,60
Pb 38,76	. . . . .	Pb 35,40
III. Sn 41,41	. . . . .	Sn 41,90
Pb 58,59	. . . . .	Pb 58,10
IV. Sn 12,42	{ (? giebt 99)	Sn 27,73
Pb 86,58		Pb 72,27

Es unterliegt also das Zinn der Oxydation stets mehr als das Blei, ähnlich wie in Flüssigkeiten, da z. B. verdünnte Essigsäure aus solchen Legirungen, wenn sie nicht grossen Bleiüberschuss enthalten, nur Zinn lösen soll; in der elektrischen Spannungsreihe verhält sich das Zinn auch als das positivere gegenüber dem Blei. Wenn die Zinnzunahme in den analysirten Aschen mit dem Zinngehalte der Legirung nicht in Beziehung steht, so kommt dies jedenfalls daher, dass ungleiche Quantitäten Aschen in den einzelnen Versuchen erhalten wurden und je grösser die Mengen des oxydirten Theiles im Vergleich zum nichtoxydirten ist, um so mehr natürlich deren Zusammensetzung der des metallisch Gebliebenen entsprechen muss, da sowol alles Zinn als alles Blei in die Asche eingeht.

### Antimon.

J. L. Kleinschmidt<sup>1)</sup> untersuchte Rohantimon, welches beim Zugutemachen der Fahlerze auf der Stephanshütte in Oberungarn erhalten worden war, mit folgenden Ergebnissen:

No. I.		No. II.		No. III.	
Cu . .	5,73	Cu . .	7,3	Cu . .	11,0
Co u. Ni	1,50	Fe . .	1,0	S . .	2,0
S . .	2,00	S . .	2,3	Ni . .	1,0
Sb . .	90,77	Co u. Ni	1,5	Fe . .	Spur
	100,00	Sb . .	87,8	Co . .	0
			100,0	Sb . .	86,0
					100,0
No. IV.		No. V.		No. VI.	
Cu . .	10,5	Cu . .	13,5	Cu . .	9,0
Fe . .	2,0	Ni . .	1,2	Fe . .	1,6
S . .	2,5	Fe . .	Spur	S . .	2,4
Co . .	0,7	Co . .	—	Co u. Ni	1,5
Ni . .	0,8	S . .	2,0	Sb . .	85,5
Sb . .	83,5	Sb . .	83,3		100,0
	100,0		100,0		

No. III, IV, V und VI sind von ein und demselben König.

- „ III grosser Krystall, Kernstück oben.
- „ IV „ „ „ unten.
- „ V kleinkrystallisirt, von der Seite. Mitte.
- „ VI „ „ „ „ oben.

1) J. L. Kleinschmidt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 80.

Es sind diese Stücke alle von demselben Schmelzen und derselben Beschickung; eigenthümlich ist, wie aus den Proben III und V hervorgeht, dass die oberen Theile des Königs kein Kobalt enthalten, während es sich in den unteren findet.

### Titan.

Das *Mining Journal*<sup>1)</sup> sagt, es seien in den letzten Monaten des Jahres 1865 in Birmingham bedeutende Mengen (ein elastischer Begriff, d. Red.) metallischen Titans producirt worden und zwar durch Reduktion (welcher Verbindung? d. Red.) mit Natrium. Das durch Zusammenschmelzen erhaltene compacte Metall, welches man bald (?) zu dem Preise des Silbers darzustellen hoffe, zeige überraschende Aehnlichkeit mit dem Eisen.

### Platin.

Platinplattirte Kupferschalen zum Ersatz der massiven Platinschalen für chemische Laboratorien, die sich durch Billigkeit auszeichnen (Preis  $\frac{1}{6}$  und noch weniger der massiven) stellen neuerdings Sy & Wagner<sup>2)</sup> in Berlin dar und ist nicht zu bezweifeln, dass in nicht langer Zeit auch grössere Gegenstände, wie Abdampfkessel für Schwefelsäurefabriken etc., werden dargestellt werden können. In diesen plattirten Schalen können die verschiedensten Säuren in jeder beliebigen Concentration Wochen lang aufbewahrt werden, ohne dass eine Spur Kupfer gelöst wird, auch können die Säuren im Wasserbad wie über freiem Feuer in ihnen erhitzt und selbst concentrirte Schwefelsäure darin abgedampft werden. Auch in England hat J. B. Thomson<sup>3)</sup> ein Verfahren angegeben, auf galvanischem Wege Platin auf Kupfer oder Eisen niederzuschlagen. In Manchester wird es im Grossen ausgeführt.

G. C. Wittstein<sup>4)</sup> hat neuerdings einen nicht unbedeutenden

1) Dingl. Journ. CLXXX p. 326; Polyt. Centralbl. 1866 p. 472; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 28.

2) Verhandl. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1865 p. 90; Journ. f. prakt. Chemie XCVIII p. 320; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 99; Dingl. Journ. CLXXIX p. 162; Polyt. Centralbl. 1866 p. 140; Chem. Centralbl. 1866 p. 815; Polyt. Notizbl. 1866 p. 80; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 58.

3) J. B. Thomson, Mechan. Magaz. 1866 p. 245; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1015.

4) G. C. Wittstein, Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. XV p. 14; Nenes Jahrbuch für Pharm. 1866 p. 22; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 59; Archiv der Pharm. CXXV p. 242; Dingl. Journ. CLXXIX p. 299; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 323; Polyt. Centralbl. 1866 p. 349.



Gehalt des verarbeiteten Platin an *Osmium* constatirt, der in dem einen Falle, wo er bestimmt wurde, 5 Proc. betrug. Diese Thatsache ist um so interessanter, als sie die bekannte allmälige Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen erklärt. Dass diese Gewichtsabnahme immer nur sehr unbedeutend ist, liegt in der kompakten Beschaffenheit des Metalls, dessen Osmium blos an der Oberfläche, d. h. da, wo es dem oxydirenden Einflusse der Luft unterliegt, entweichen kann und bei der Fabrikation in Folge wiederholten Ausglühens wenigstens zum Theil entwichen sein muss. Mit dieser allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen hängt sicherlich ihr allmäliges Spröde- und Brüchigwerden zusammen, da durch das Entweichen des Osmium der Zusammenhang der kleinsten Theilchen des Platins gelockert und unterbrochen wird.

K. Kraut<sup>1)</sup> machte die Beobachtung, dass ein Platindraht aus einer ihm nicht bekannten Fabrik beim Erhitzen zum vollen Weissglühen und bis zu einer Temperatur, bei welcher haarfeiner Draht schmilzt, der Flamme eine intensiv grüne Färbung ertheilte, die, wie die Spektralbeobachtung ergab, von Barium herrührte. Er vermuthet, dass bei der Verarbeitung dieses Platins Bariumsuperoxyd angewendet worden sei und aus demselben bei späteren Operationen reducirtes Barium sich dem Platin beigemischt habe.

Zum Reinigen der Platingeräthschaften empfiehlt E. Sonstadt<sup>2)</sup> trocknes Chlormagnesium - Chlorammon hineinbringen und das Gefäss dann etwa 1 Stunde bis zum Schmelzpunkt von Gusseisen zu erhitzen. Es werden dabei nicht nur während einer langen Zeit Salmiakdämpfe entwickelt, sondern, wenn dieses Salz vollständig ausgetrieben ist, wird auch das zurückbleibende Chlormagnesium unter Chlorentwicklung (soll wol heissen unter Salzsäureentwicklung? d. Red.) zersetzt. So gereinigtes Platin ist weisser und weicher als künftliches. Die Methode eignet sich nicht nur zur Entfernung von Eisen aus dem Platin, sondern auch zum Reinigen von Tiegeln, die durch die Einwirkung der Gasflamme dunkel und spröde geworden sind, sowie für solche, die durch Silicate während deren Schmelzen mit Soda angegriffen worden sind.

1) K. Kraut, Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 369; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 408.

2) E. Sonstadt, Chemical News 1866 No. 330 p. 145; Monit. scient. 1866 p. 39; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 251; Dingl. Journal CLXXX p. 365; Polyt. Centralbl. 1866 p. 758; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 158; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 380.

### Quecksilber.

H. Fuchs<sup>1)</sup> giebt eine neue Methode der Darstellung von Metallpulver mittelst Amalgamation an. Die bisher eingeschlagenen Wege der Herstellung von feinertheilten Metallen und Legirungen waren mechanischer Art (die Feile oder die Metallschlägerei) oder auf chemische Principien basirt (Fällung der Metalle aus ihren Lösungen durch andere Metalle oder durch Elektricität<sup>2)</sup> oder auch, wie z. B. bei der Darstellung von Kupferpulver, Zersetzen von Kupferoxydul durch Schwefelsäure<sup>3)</sup>). Dadurch ist es zwar möglich, Metalle fein zertheilt und chemisch rein darzustellen, jedoch stellen sich der Anwendung dieses Verfahrens in der Technik mannigfache Schwierigkeiten entgegen, die meist nur durch complicirte Vorrichtungen und besondere Sorgfalt überwunden werden können. Die auf nassem Wege reducirten Metallpulver befinden sich meist in einem der Aufnahme von Sauerstoff so günstigen Zustande, dass es selbst bei Anwendung von luftfreiem Wasser und Beseitigung jedes Luftzutritts beim Auswaschen und Trocknen derselben selten gelingt, eine mehr oder minder starke Oxydbildung zu verhindern. Die Darstellung mancher Metallpulver (Zink, Nickel) auf ebengenanntem Wege ist noch ausserdem mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, die Darstellung von Metalllegirungen in Pulverform aber meist unmöglich. Die erwähnten Schwierigkeiten veranlassten den Verf. zur Darstellung von Metallpulver in möglichst reiner und fein zertheilter Gestalt, die Verbindung der Metalle mit Quecksilber zu benutzen, und wurden hierbei durchschnittlich die günstigsten Resultate erlangt. Die Amalgamation der meisten Metalle ist bekanntlich mit verhältnissmässig geringen Schwierigkeiten verbunden und lassen sich die meisten Amalgame auf ziemlich einfache Weise erzeugen. Bei des Verf.'s dahin gehenden Versuchen zeigten sich folgende Methoden als die geeignetsten: *Zinkamalgam* durch Zusammenbringen von Zink mit Quecksilber, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure. *Zinnamalgam* durch Eingiessen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn. *Bleiamalgam* durch Schütteln von Quecksilber mit fein granulirtem Blei, unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure. *Silberamalgam* durch Behandeln von Quecksilber mit einer Lösung von salpetersaurem Silber. *Goldamalgam* durch Erhitzen von dünnem Goldblech mit Quecksilber. *Antimonamalgam* durch Zusammenreiben von gepulvertem Antimon mit Queck-

1) J. Fuchs, Fürther Gewerbezeitung 1866 p. 71; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1866 p. 560; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 374.

2) Jahresbericht 1857 p. 63; 1862 p. 111.

3) Jahresbericht 1856 p. 46.



silber, unter Zusatz von etwas Salzsäure. *Kupfer-, Nickel-, Kobalt-amalgam* wurden durch Reduktion der entsprechenden Metallsalze bei Gegenwart von Quecksilber auf galvanischem Wege erzeugt. Zur Darstellung von Metallpulvern aus vorstehenden Amalgamen diente folgender Apparat: Eine Porcellanröhre von 5,5 Centim. Weite und 0,6 Meter Länge wurde in einem aus mässig starkem Eisenblech zusammengenieteten Kasten von 18 Centim. Breite, 60 Centim. Länge und 18 Centim. Höhe horizontal mit geringer Neigung nach einer Seite hin so befestigt, dass die beiden Enden circa 3 Centim. aus den gegenüberliegenden Seitenwänden hervorragten. In das höher liegende Ende mündete eine in Kork befestigte Glasröhre, welche mit einem Wasserstoffgas-Apparat in Verbindung gesetzt wurde, während das tiefer liegende Ende mittelst einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre unter Wasser ausmündete. Nachdem die Porcellanröhre zu  $\frac{2}{3}$  ihres Durchmessers mit dem betreffenden Amalgam gefüllt war, wurde der Apparat auf Kohlenfeuer gesetzt und unter Durchleiten eines langsamen trocknen Wasserstoffgasstromes bis auf  $300^{\circ}$  C. erhitzt. Die Beobachtung der Temperatur wurde durch einen, im obern Boden des Apparates befestigten Thermometer ermöglicht. Das aus dem Amalgam sich ausscheidende Quecksilber sammelte sich in dem mit Wasser gefüllten Gefässe, welches die ausmündende Glasröhre umgab, und nach durchschnittlich  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden war keine Ausscheidung von Quecksilber mehr bemerkbar. Das Feuer unter dem Apparate wurde entfernt, die Einleitung von Wasserstoffgas aber bis zum Erkalten desselben fortgesetzt. Das in der Porcellanröhre zurückbleibende Metall, nach Entfernung der an den Mündungen derselben angebrachten Glasröhren mittelst eines starken Drahtes herausgezogen, zeigte sich in Form einer leichten schwammigen Masse, die sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken liess und beim Zerreiben im Mörser sich in das feinste Pulver mit reinem Metallglanze verwandelte. Zur Bildung von Legierungen in Pulverform wurden die betreffenden Amalgame, deren Gehalt an Metall bei ihrer Darstellung genau festgestellt war, in den geeigneten Verhältnissen in der Reibschale sorgfältig gemischt, was sich bei der teigähnlichen Beschaffenheit derselben leicht bewerkstelligen lässt und diese Mischung in obiger Weise behandelt. Auf diese Weise gelang es, die verschiedenartigsten Legierungen in Pulverform darzustellen. Es versteht sich von selbst, dass bei solchen Metallen und Legierungen, deren Schmelzpunkt unter  $300^{\circ}$  C. liegt, die Temperatur des Luftbades entsprechend vermindert werden muss, um ein Zusammenschmelzen des Metalls zu vermeiden. Ueberhaupt muss die Temperatur des Luftbades stets circa  $20^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkte des betreffenden Metalls oder der Legierung gehalten werden. Die Operation wird hierdurch zwar einigermaassen verzögert, die Aus-



scheidung des Quecksilbers erfolgt aber auch bei niederer Temperatur vollständig, wenn auch langsamer, und kann durch Verstärken des Wasserstoffgasstromes merklich beschleunigt werden. Eine weitere Vorsichtsmaassregel ist bei Darstellung solcher Amalgame zu beobachten, welche an der Luft leicht oxydirt werden, und es ist nöthig, dieselben bei der Bearbeitung mit einer Schicht luftfreien, am besten destillirten Wassers zu bedecken. Schliesslich sagt der Verf.: „Ob die auf vorstehende Weise dargestellten Metallpulver zur Fabrikation von Metallbronzen geeignet sein würden, dürfte durch Versuche von Seite der betreffenden Fabrikanten zu ermitteln sein, welche durch ihre eigenthümlichen Reibvorrichtungen in der Lage sind, die Eigenschaften dieser Pulver beim Mahlen zu prüfen.“

Das im letztjährigen Jahresberichte <sup>1)</sup> von W. Crookes beschriebene Verfahren der verbesserten Goldamalgamation rührt, wie es nach den Mittheilungen von B. Silliman <sup>2)</sup> scheint, nicht von Crookes, sondern von H. Wurtz (in New-York) her. Das Patent des letzteren bezieht sich auf die sogenannte Natriumamalgamation, d. h. man giebt dem Quecksilber einen gewissen Grad von Attraktion oder Adhäsion für andere Metalle und zwar durch Zusatz einer kleinen Menge Natrium (oder Kalium). Wurtz nennt die Amalgame der Alkalimetalle „magnetische.“ Des Verf.'s Verfahren ist anwendbar:  $\alpha$ ) bei allen Arbeiten, bei welchen die Amalgamation zur Scheidung oder Extraktion von Gold, Silber oder anderen kostbaren Metallen aus ihren Erzen benutzt werden kann;  $\beta$ ) zu allen Operationen, bei denen die Amalgamation, in Verbindung mit reducirenden Metallen, wie Eisen oder Zink, zur Reduktion von Metallen aus ihren löslichen oder unlöslichen Salzen — z. B. von Silber aus dem Sulfat oder dem unterschwefligsauren Salze oder aus Chlorsilber, von Blei aus dem Sulfat und dem Chlormetall, von Gold aus seinen Chlorverbindungen oder anderen Lösungen — benutzt werden kann;  $\gamma$ ) beim Ueberziehen von Metallflächen mit Quecksilber, z. B. beim Amalgamiren der Zinkflächen galvanischer Batterien, von Kupferplatten, kupfern, zum Auswaschen des Goldes dienenden Schüsseln oder Seihetrögen;  $\delta$ ) zum bequemeren Transport des Quecksilbers, indem dasselbe in starren Zustand versetzt wird. Der Patentträger geht hierauf zur Beschreibung der Eigenschaften der von ihm entdeckten Alkalimetall-Amalgame über, welche auf ganz neue Anwendungen derselben für praktisch-chemische und metallurgische Zwecke geführt

1) Jahresbericht 1865 p. 132.

2) B. Silliman's American Journal of Science 1866 (Vol. XLI) March p. 217; Chemical News 1866 No. 333 p. 183 u. 191; No. 334 p. 194; No. 358 p. 170; Monit. scientif. 1866 p. 401; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 348; Dingl. Journ. CLXXXI p. 119; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1133.

haben. Wird eines von den magnetischen Amalgamen in seiner hundertfachen oder noch grösseren Gewichtsmenge Quecksilber gelöst, so ertheilt es dem Ganzen ein sehr gesteigertes Vermögen, anderen Metallen zu adhären, namentlich solchen, welche, wie Gold und Silber, nach dem negativen Ende der elektro-chemischen Reihe zu liegen. Bei jenen zwei Metallen ist dieses Adhäsionsvermögen so stark, dass der Widerstand, welchen ihre Aussenfläche, wenn sie in gediegenem Zustande vorkommen, der Amalgamirung gewöhnlich entgegen setzt, augenblicklich überwunden wird, mögen sie nun in groben Körnern, als feiner Sand oder als unfehlbar feines Pulver vorhanden sein. Selbst eine künstliche Haut von Oel und Fett — Substanzen, welche auf den Amalgamationsprocess so ungünstig wirken, dass sogar der Rauch der Grubenlampen aus diesem Grunde in vielen Gold- und Silbergruben für schädlich gilt — ist nicht im Stande, eine sofortige Amalgamirung durch dieses magnetische Quecksilber zu verhindern. Wie es scheint, werden die Atome des Quecksilbers durch einen geringen Zusatz eines jener Metalle, welche nach dem positiven Ende der elektro-chemischen Reihe zu liegen, in einen polaren Zustand versetzt, wodurch seine Affinität zu den mehr elektronegativen Metallen in solchem Grade erhöht wird, dass es augenblicklich auf die äussere Oberfläche derselben wirkt und von derselben gerade so absorbiert wird, wie Wasser von einem Stück Zucker oder einer anderen porösen, in demselben löslichen Substanz. Solches Quecksilber adhärirt (ganz abweichend von gewöhnlichem Quecksilber) sogar auf Eisen, Stahl, Platin, Aluminium und Antimon ziemlich stark; doch findet bei diesen fünf Metallen eine eigentliche Amalgamation nicht statt, indem das Quecksilber in die Substanz des Metalles gar nicht eindringt, so dass das oberflächlich adhärende magnetische Quecksilber sich ebenso leicht und rein von der Metallfläche abwischen lässt, wie Wasser von Glas. Das einzige Metall, welches mit dem magnetischen Quecksilber nicht überzogen werden kann, ist das Magnesium. Im Nachstehenden giebt der Verf. die Details seines äusserst wichtigen Verfahrens:

*α) Anwendung der magnetischen Amalgame zum Zugutmachen der Gold- und Silbererze.* Des Verf.'s Verbesserung des Verfahrens zum Amalgamiren der Gold- und Silbererze besteht darin, dem zur Amalgamation verwendeten Quecksilber von Zeit zu Zeit 1 Proc. oder noch weniger seines Gewichtes von einem der magnetischen Amalgame zuzusetzen. Es lässt sich nicht speciell und bestimmt angeben, wie oft dieser Zusatz wiederholt werden muss, indem dies von zahlreichen Umständen mehr oder weniger abhängig ist, z. B. von der Temperatur, von der Reinheit und der Menge des angewendeten Wassers, von dem Verhältnisse der Oberfläche des Quecksilbers zu seiner Masse, von der Stärke und der Art der Bewegung, welche dem Quecksilber ertheilt



wird, von der Natur des Processes und der Beschaffenheit des angewendeten Apparates, von dem Charakter des Erzes, von der Stärke des Amalgams u. s. w., so dass dieser wichtige Punkt in jedem einzelnen Falle nur durch die Erfahrung festgestellt werden kann. Indessen lassen sich aus den bisher abgeführten Versuchen einige allgemeine Erfahrungssätze ableiten. Es hat sich gezeigt, dass weit weniger Natrium erforderlich ist in solchen Fällen, wo viel Wasser angewendet und dieses oft durch frisches ersetzt wird, also beim Verwaschen von Goldsand, sowie bei allen Arten von Amalgamirapparaten, durch welche ununterbrochen ein Strahl frisches Wasser fließt; denn mercurialische Natriumlösungen werden meiner Beobachtung zufolge von Wasser, welches frei ist von sauren, alkalischen oder salzigen Unreinigkeiten, nur wenig angegriffen. In den Fällen hingegen, wo nur geringe Wassermengen angewendet, namentlich dann, wenn Quecksilber und Erz zu einem Brei zusammengerieben werden, so dass das Wasser bald alkalisch wird, tritt rasche Oxydation des Natriums ein, welche dessen häufige Erneuerung erforderlich macht. In solchen Fällen ist folgendes Verfahren zu empfehlen: Die ganze zur Behandlung einer Charge Erzeschliech nothwendige Quecksilbermenge, z. B. 50 Pfd., wird durch Zusatz von 1 Proc. Amalgam Nr. 2, oder besser von 2 Proc. des weicheren Amalgams Nr. 1, welches sich leichter in Quecksilber löst, magnetisirt; darauf wird die eine Hälfte des Ganzen, also 25 Pfd., mit dem Erze zusammen in die Mühle gebracht, und bei fortschreitender Incorporation werden dann bestimmte Bruchtheile der anderen Hälfte des magnetisirten Quecksilbers nach und nach zugesetzt, in Zwischenzeiten, welche von den obwaltenden Umständen abhängen, bis das Ganze eingetragen ist. Wenn das Quecksilber, wie gewöhnlich, theilweise von demjenigen herrührt, welches bei einer früheren Amalgamation gebraucht worden war, so enthält es meistens noch etwas Natrium und erfordert daher verhältnissmässig weniger frisches Amalgam. Zum Verwaschen von Goldsand etc. ist das weiche Amalgam Nr. 1 wegen seiner Löslichkeit in Quecksilber am besten geeignet und in solchen Fällen ist es zu empfehlen, das angewendete Quecksilber von Zeit zu Zeit durch Zusatz von etwas Goldstaub zu probiren, um zu ermitteln, ob ein Zusatz von frischem (magnetischem) Amalgam erforderlich ist. Aehnliche Proben lassen sich auch bei Schliechen, sowie bei allen Amalgamirprocessen, mittelst eines Stückes Kupferblech leicht anstellen. Man kann sich das Amalgam Nr. 1 jederzeit leicht aus Nr. 2 darstellen, indem man letzteres mit ungefähr seiner gleichen Gewichtsmenge Quecksilber oder mit der zweifachen Gewichtsmenge vom Amalgam Nr. 3 in einem eisernen Löffel zusammenschmilzt; doch ist bei Anwendung des Amalgams Nr. 3 die Darstellung von Nr. 1 ziemlich zeitraubend. Bei der „Kupferplatten-Amalgamirung“, d. h.



en Fällen, wo goldhaltige Substanzen mit amalgamirten Metallen in Contact gebracht werden, ist es besser, sowol zum Ueberziehen Metallflächen, als auch bei allen nachfolgenden Quecksilberzusätzen statt des Quecksilbers direct das teigige Amalgam Nr. 1 anzuwenden. In diesem Amalgamationsverfahren wird in Bezug auf Abnutzung der Apparate, sowie an Anlagekosten bedeutend erspart, wenn man Eisen, anstatt Kupferplatten, in Verbindung mit dem magnetischen Amalgam anwendet. Des Verf.'s Amalgame sind in der That in Folge dieser Eigenschaft, Eisen mit einem Quecksilberhäutchen zu überziehen, ganz besonderem Werthe für jede Art von Amalgamirgefäßen, deren Innenflächen aus Eisen bestehen, indem diese Flächen einen Quecksilberüberzug erhalten, durch welchen sie auch mit denjenigen Theilchen in Berührung kommen, welche so fein sind, dass sie immer suspendirt bleiben. Diese Eigenschaft der magnetischen Amalgame, auf Eisenflächen eine dünne Quecksilberschicht abzulagern, gestattet weitere Anwendungen von nicht geringerer Wichtigkeit. So zeigt es sich z. B. als sehr vortheilhaft erweisen, die eisernen oder stählernen Schuhe der Pochstempel und andere zur mechanischen Aufbereitung der Erze dienenden Apparate, die Quetschwalzen, die zum Zerkleinern der Erze angewendeten Eisenkugeln etc., continuirlich zu amalgamiren. Ebenso wie die Adhäsion des Quecksilbers an anderen Metallen durch den Zusatz von Alkalimetall verstärkt wird, wird durch denselben auch seine Cohäsion mit sich selbst in hohem Grade verstärkt. Es wird dadurch klebriger, schwieriger mechanisch zu zerlegen, und wenn es mechanisch zertheilt wurde, fließt es beim Contact wieder zusammen. Daraus ergeben sich neue Resultate von nicht geringem rechenbarem Werthe; so wird z. B. das „Zerstäuben“ oder „Sichschlagen“ des Quecksilbers, welches bei der Amalgamation der Erze und Edelmetallen so grosse Verluste an Quecksilber sowol, wie an Kosten herbeiführt, auf ein Minimum reducirt oder gänzlich vermieden. Ferner wird durch den Natriumzusatz die Wiedergewinnung des zerstäubten Quecksilbers und Amalgams aus den Amalgamirrückständen und Abgängen sehr erleichtert und beschleunigt; man braucht diesem Behufe nur eine kleine Menge von stark magnetisirtem Quecksilber in den Separator zu bringen. Dergleichen Rückstände und Abgänge kann man auch mit Vortheil durch das gewöhnliche Verwaschen zugutmachen, indem man in jede Pfanne (Schüssel) einen Seibertrog etwas magnetisches Quecksilber bringt und einige Augenblicke mittelst der Hand mit dem Inhalte durchrührt, wodurch die vereinzelter Theilchen des goldhaltigen Amalgams gesammelt und in einander vereinigt werden. Auf diese Weise lässt sich bei allen Verarbeiten, selbst beim Verwaschen alter Haldenstürze, viel Geld und Zeit ersparen. Der Verf. macht auf eine wichtige

Vorsichtsmaassregel aufmerksam, welche in manchen Fällen, in denen magnetische Amalgame angewendet werden, beobachtet werden muss, namentlich dann, wenn das Erz beim Zusammenmahlen oder Zusammenschütteln mit Quecksilber in Berührung mit Eisen ist, wobei die dadurch abgeschabten Eisentheilchen das Amalgam verunreinigen. In solchen Fällen ist das nachstehende Verfahren zu empfehlen: Das Amalgam wird, nachdem es von dem überschüssigen Quecksilber befreit worden und bevor es in die Retorte zum Ausglühen gelangt, in einem Thontiegel oder einem eisernen Löffel — etwa, um es flüssiger zu machen, mit Zusatz von etwas Quecksilber — zum Schmelzen gebracht, wobei das Eisen aufsteigt und an der Oberfläche einen Schaum bildet, welcher abgezogen wird. Der dann noch vorhandene Quecksilberüberschuss kann nach dem Erkalten auf dem gewöhnlichen Wege vom Amalgame wieder getrennt werden. Die dem Eisenschaum allenfalls anhaftenden Amalgamtheilchen lassen sich durch Kochen in Wasser, um das Natrium zu entfernen, von demselben leicht trennen. Dieses Verfahren beruht auf der einfachen Thatsache, dass mit der Entfernung der letzten Spuren von Natrium aus dem Quecksilber die Adhäsion des Amalgams am Eisen gänzlich aufhört. Die Gegenwart von Eisen in einer Amalgamprobe lässt sich leicht durch den Magnetstab entdecken, der in manchen Fällen auch mit Vortheil zum Ausziehen von beigemengten Eisentheilchen aus dem Amalgame, nachdem alles Natrium aus dem letzteren entfernt worden, benutzt werden kann. Das Amalgam enthält, wenn Natrium (zum Verwaschen von Goldsand) angewendet worden, gewöhnlich auch noch andere Metalle, namentlich Platin und Osmiridium, welche sich, gleich dem Eisen, sofort von selbst abscheiden, sobald das Natrium durch Kochen des verdünnten Amalgams mit Wasser entfernt worden ist. Eine Legirung des Platins oder des Osmiridis oder beider mit Eisen lässt sich auch mittelst des Magnetstabes entfernen. Im Allgemeinen, besonders auch in den Fällen, wo Quecksilber zur Behandlung schwefel- und arsenhaltiger Erze angewendet wird, ist es zu empfehlen, das Arsen und den Schwefel durch Abrösten oder auf irgend einem anderen chemischen Wege vor dem Amalgamiren möglichst zu entfernen.

β) *Anwendung der magnetischen Amalgame zur Gewinnung der Metalle aus ihren Salzen.* Bei dem gewöhnlichen Verfahren, das Silber aus seiner natürlichen oder künstlich dargestellten Verbindung mit Chlor oder aus seinem Sulfate durch metallisches Eisen oder Zink in Verbindung mit Quecksilber zu reduciren und in ein Amalgam zu verwandeln, lassen sich durch die Anwendung der magnetischen Amalgame sehr bedeutende Vortheile erzielen, namentlich insofern der dazu erforderliche Zeitaufwand auf einen Bruchtheil des bisher zu diesem Zwecke nothwendigen reducirt wird. Dies gilt sowol für die Erze, in



denen das Silber als natürliche Chlor-, Brom- oder Jodverbindung enthalten, als auch für diejenigen, in denen das Silber vorher durch Rösten mit Kochsalz oder auf andere Weise in Chlorsilber oder in Sulfat oder in ein Gemenge von beiden Salzen verwandelt worden ist, sowie für das aus Lösungen niedergeschlagene Chlorsilber. Wenn man Gold aus Erzen oder aus anderen goldhaltigen Substanzen durch Behandlung mit Chlor, Königswasser, Cyankalium oder mit anderen Lösungsmitteln in gelöstem Zustande, sowie auch, wenn man Silber als unterschweflige Säure oder andere Lösung erhalten hat, so besteht das rascheste Verfahren zur vollständigen Gewinnung dieser Metalle darin, sie durch Ausfällen mit Eisen in Contact mit magnetischem Quecksilber in Amalgam zu verwandeln; insbesondere eignet sich dieses Verfahren für die verdünnten Lösungen. Die raschere und vollständigere Fällung wird in diesen Fällen offenbar von dem durch das magnetische Quecksilber augenblicklich hergestellten absoluten Contacte mit den Eisenflächen und dem auf diese Weise durch die beiden Metalle und die Lösung constant erhaltenen kräftigen galvanischen Strome bedingt.

γ) *Anwendung der magnetischen Amalgame zum Amalgamiren metallischer Flächen im Allgemeinen.* In Folge der Adhäsion der magnetischen Amalgame an Flächen von Eisen und anderen nicht amalgamirbaren Metallen ist Verf. im Stande, Quecksilber oder flüssige oder teigige Amalgame, auf jede metallische Fläche sehr rasch und mit der grössten Leichtigkeit mittelst eines Pinsels aus feinem Eisen-, Stahl-, Aluminium- oder Platindraht ganz wie einen Anstrich aufzutragen. Das beste Material zu einem solchen Instrument ist der feinste, bis zur Federhärte angelassene oder noch etwas weichere Stahldraht, und die beste Form für dasselbe ist die eines flachen und breiten Lackirpinsels. Zu den wichtigen Verwendungen derartiger Pinsel gehört unter anderen das Amalgamiren von Kupfer- (oder Eisen-) Platten für die Extraktion des Goldes aus Erzen. Eine andere, gleichfalls wichtige Anwendung ist die zum Sammeln von verstäubtem oder zerschlagenem, in feine Kügelchen zertheiltem („getödtetem“) Quecksilber, indem sich diese Kügelchen, selbst wenn sie sich auf den unregelmässigsten Flächen zerstreut haben, mittelst eines solchen breiten, mit magnetischem Quecksilber gesättigten Pinsels augenblicklich sammeln und mit einander vereinigen lassen. Auf diese Weise können auch andere fein zertheilte Metalle aus Schliechen und Schlämmen, aus Pochtrüben etc. gewonnen werden.

δ) *Anwendung der magnetischen Amalgame zum Transport des Quecksilbers in fester Form.* Die gewöhnliche Methode zum Verpacken und zum Transport grösserer Quecksilbermengen ist sehr kostspielig und mühsam, und beim Umfüllen des Metalles von einem Gefässe in



das andere entstehen leicht bedeutende Verluste. Es muss daher ein einfaches, billiges und leicht anwendbares Verfahren<sup>1)</sup>, das flüssige Metall in feste Form zu bringen, allgemein erwünscht sein, indem es gestattet, das Quecksilber in Gefässen von specifisch leichterem und wohlfeilerem Material zu transportiren, als die jetzt allgemein üblichen geschmiedeten Eisenflaschen sind, z. B. in Thon- oder Glaskrügen, hölzernen Fässchen oder Flaschen, oder in Gefässen aus Kautschuk, Guttapercha etc. Auf solche Weise wird es auch möglich, das Quecksilber in passender Form, z. B. in Stangen, Zainen, Cylindern, Blöcken, Würfeln oder Kugeln von bestimmter Grösse und bestimmtem Gewicht zu verpacken, zu vermagaziniren, zu transportiren und zu verkaufen, was für manche, namentlich für hüttenmännische Zwecke, offenbar von bedeutendem Vortheil sein würde. Wenn das Quecksilber zu irgend einem der oben angegebenen Zwecke angewendet werden soll, so hat man es schon in dem geeigneten Zustande. Soll es dagegen als reines Quecksilber Anwendung finden, so kann das Natrium durch Behandeln des in Stücke geschnittenen festen Amalgams mit heissem Wasser, das durch etwas Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuert ist, entfernt werden.

### *Metallurgische Literatur.*

Von grösseren und selbständigen Werken über Metallurgie und verwandte Fächer sind im Laufe des Jahres 1866 erschienen:

- 1) J. R. Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung, die Brennstoffe, die Heizung und die Feuerung. Leipzig 1866. 2. Auflage.

Das vorliegende Buch, den 1. Band der zweiten Auflage von Wagner's Handbuch der Technologie bildend, enthält eine Schilderung des Vorkommens und des Ausbringens der Metalle (incl. des Aluminiums und Magnesiums), der Legirungen, der Verarbeitung der Metalle auf mechanisch-technologischem Wege (Giessen, Strecken etc.), und auf chemischem Wege (die wichtigeren Metallpräparate) und einiger der wichtigsten Metallfabrikationen (der Schlösser, der Uhren, der Nadeln, der Münzen etc.). Der zweite Abschnitt umfasst die Brennstoffe, die Heizung und die Feuerungen, wobei in letzterer Beziehung die rauchverhütenden und rauchverzehrenden Feuerungen eine eingehende Besprechung finden.

---

1) Ueber die Details des Verfahrens, Quecksilber durch Natriumzusatz in eine starre Masse überzuführen, giebt der Verf. in seiner Patentbeschreibung keine Auskunft. Dass Natrium und Kalium in der Menge von 1 bis 1,25 Proc. das Quecksilber in festes Amalgam überführe, ist übrigens durch die Arbeiten von Lampadius, H. Davy und R. Böttger längst bekannt. Vergl. Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 III p. 556 u. 562.

- 2) Bruno Kerl, Metallurgische Probirkunst zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbststudium. Leipzig 1866. A. Felix.  
(Mit 8 lithographirten Tafeln.)

Der Verf. giebt in seiner Schrift eine ausführliche Anleitung zu quantitativen docimastischen Untersuchungen von Produkten des Bergbau- und Hüttenbetriebes auf darin enthaltene technisch-nutzbare Stoffe. Das Buch ist ein unentbehrlicher Rathgeber für Alle, die technisch-chemische Untersuchungen auszuführen haben, und bildet in vieler Hinsicht das Complement zu Bolley's vortrefflichem Handbuch der chemischen Untersuchungen.

- 3) Ed. Maurer, Die Formen der Walzkunst und das Façon-eisen, seine Geschichte, Benutzung und Fabrikation für die Praxis der gesammten Eisenbranche. Nebst Atlas. Stuttgart 1865. Carl Macken.  
4) G. Schneider (in Gleiwitz), Mittheilungen aus der Zinkhütte. I. Ueber Zinkblende verhüttung in Oberschlesien. Breslau 1866. Ed. Trewendt.  
5) G. de Ballionno, Métallurgie de l'argent. Paris 1866. E. Lacroix.  
6) L. E. Rivot, Docimasie, Tome IV. Métaux proprement dits (suite). Paris 1866. Dunod.

Von Rivot's Werke erscheint unter dem Titel: „Handbuch der analytischen Mineralchemie“ eine deutsche Ausgabe von Ad. Remelé (Leipzig, bei Giesecke & Devrient).

- 7) J. Silversmith, Practical Handbook for Miners, Metallurgists and Assayers. New-York 1866. Van Nostrand.  
8) A. K. Kerpely, Bericht über die Fortschritte der Eisenhütten-Technik im Jahre 1864. Nebst einem Anhang, enthaltend die Fortschritte der anderen metallurgischen Gewerbe. Mit 9 lithographirten Tafeln. Leipzig 1866. A. Felix.

Kerpely's Berichte bilden die Fortsetzung der C. Hartmann'schen Fortschritte des metallurgischen Hüttengewerbes und beschäftigen sich nicht nur mit dem Eisen und den übrigen wichtigen Metallen, sondern auch mit den Brennstoffen, insbesondere mit den Koks und den Koksöfen (deren detaillirte eingehende und mit vielen Abbildungen begleitete Schilderung unseres Erachtens durchaus nicht in einen Ende 1866 erscheinenden Bericht über die Fortschritte des Jahres 1864 gehört. Das, was dem Hüttenmann über die Koksöfen in den vorliegenden Berichten gesagt ist, ist ihm längst aus J. Percy, Metallurgy, 1861 Vol. I p. 157, deutsche Ausgabe von Fr. Knapp, 1862 Bd. I p. 173, und aus dem classischen Werke von Geinitz, Fleck und Hartig: „Die Steinkohlen“, 1865 II p. 364—401, bekannt).

## II. Gruppe.

# Chemische Fabrikindustrie.

(Soda und Schwefelsäure, Chlor, Jod etc.)

### Schwefel und Schwefelsäure.

Zur Vervollständigung der im vorigen Jahresbericht <sup>1)</sup> gegebenen Notizen über das Vorkommen des Schwefels in Sicilien seien folgende Mittheilungen C. Perazzi's <sup>2)</sup> über die Schwefelgewinnung in Italien gegeben. Der Werth des in Italien gewonnenen Schwefels beträgt an 20 Mill. Francs, etwa 44 Proc. des Werthes aller gewonnenen Erze. Der Schwefel findet sich in einer kalkigen und mergeligen Ablagerung, mit Gypsschichten alternirend, deren Streichen dasjenige der Achse der Halbinsel ist. Die schwefelhaltigen Schichten erstrecken sich von Aemilia durch Toscana und wenden sich dem Adriatischen Meere zu bis nach Sicilien hin. Vom Aetna bis Marsala, namentlich der südlichen Küste entlang, besteht der Boden Siciliens aus diesen Schichten, oft aufgerichtet und ganz umgestürzt durch vulkanische Gesteine. Sie scheinen mehr den tertiären oder jüngeren Gebilden anzugehören. Der Schwefel findet sich besonders in den kalkigen Parthien bald in unregelmässigen Massen, bald und öfter in der Schichtung paralleler Adern abgelagert und zwar bald compact, bald krystallinisch, bald als amorphes Pulver, aber immer ziemlich rein; zuweilen, namentlich in der Romagna, ist er von Bitumen gefärbt. Die Mächtigkeit der schwefelhaltigen Schichten variirt zwischen 1,5—30 Meter und darüber; der Gehalt der nutzbaren Masse beträgt 10—50 Proc. Im Mergel ist der Schwefel seltener und bildet mehr kugelige Massen. Der Schwefel ist fast immer von Gyps begleitet, in welchem auch an vielen Punkten der Insel Steinsalz in grossen Massen

1) Jahresbericht 1861 p. 147; 1865 p. 220.

2) C. Perazzi, Annal. des mines 1865 p. 303; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 92.



tritt. Auch findet sich der Schwefel als vulkanisches Produkt in dicken Krusten, z. B. in den Solfataren der Flegreischen Felder bei Neapel, deren Ausbeutung aber an Wichtigkeit verloren geht. Sicilien hat mehr als 700 Schwefelgewinnungsplätze, von denen etwa nur 200 den Namen Gruben verdienen und darunter haben kaum 50 besondere Wichtigkeit. Die Arbeiten werden meist schlecht ausgeführt, hauptsächlich auf den mächtigen und stark geneigten Parthien. Manche Gruben haben 5—10 Strecken auf 150 Mtr. Tiefe; die ausgehauenen Räume stellen eine Reihe von Pfeilern und grosse unregelmässige Weitungen dar. Die Arbeiter bedienen sich der Keilhau und des Pulvers; Förderung und Wetterlösung sind sehr mangelhaft, an vielen Punkten brennt. Die Wasserhaltung ist nicht minder barbarisch. Indessen fangen manche Werke an, Dampfmaschinen aufzustellen, Schienen zu legen und Stölln zu machen. Ein Arbeiter producirt durchschnittlich im Jahre 50 Ctr. Schwefel; von 16,000 vorhandenen Arbeitern erhalten die Geübteren für 8 Stunden 3—5 Frcs., die Tagelöhner ca. 0,8—1,70 Frcs.

Behufs der Schwefelgewinnung sind die kleinen cylindrischen Oefen (Calcarelle) seit 10 Jahren durch die Calcaroni ersetzt; etwa 400 mal grössere Haufen als sonst werden nach Art der Meilerverkohlung erhitzt und der Schwefel daraus ausgeschmolzen. Man bringt dabei an 20 Proc. Schwefel mehr aus und der schädliche Einfluss der schwefeligen Säure auf die Umgebung wird wesentlich vermindert, hat aber immer noch 33 Proc. Schwefelverlust. Man brachte in den alten Oefen 55, in den neuen 67 Proc. aus. Der grösste Theil des sicilianischen Schwefels wird im rohen Zustande exportirt; man unterscheidet 3 Sorten, *avvantaggiata*, *buona* und *corrente*, von denen die zweite und dritte mindere Qualität besitzen. Das Verschiffen des Schwefels geschieht in den Häfen zu Girgenti, Licata, Catana, Palermo und Terranova, etwa 40 Kilomtr. von den Gruben gelegen und auf Wagen oder Thieren nach dort transportirt. Die Transportkosten per Tonne und pro Kilometer betragen etwa 0,5075 Frcs. Die Selbstkosten pro Quintal Schwefel am Hafenorte betragen 6—8 Frcs., im günstigsten Falle 4 Frcs. Der Verkaufspreis stellte sich in 1861 auf 11,25 Frcs., wovon 44 Proc. dem Eigenthümer und dem Ausbeutenden zugute kommen. Es werden jährlich an 160,000 Tonnen Schwefel ausgeführt nämlich nach England 65,000, nach Frankreich 35,000, nach Nordamerika etwa 10,000 und nach Italien, Holland, Norwegen, Deutschland und Griechenland 50,000 Tonnen. In der Romagna befinden sich 10—12 Gruben, welche 12,000 Personen beschäftigen. Die Schwefelgewinnung ist oft wegen der Unregelmässigkeit der Schichten schwierig, aber meist gut geleitet. Die Gruben haben Stölln, die Förderung geschieht in 120—250 Mtr. tiefen Richtschächten mittelst

Pferdegöpel oder Dampfmaschinen. Der Bitumengehalt im Rohschwefel macht dessen Raffination erforderlich, worauf derselbe weniger als Blumen, als in Bröden in den Handel kommt. Man producirt an 8000 Tonnen jährlich und consumirt dieselben theils in Toscana und der Lombardei, theils in Oesterreich und Griechenland über Rimini und Cesenatico. Der Centner wird am Bord des Schiffes zu 19,21 und selbst 25 Frs. verkauft.

A. Hauch<sup>1)</sup> beschreibt das auf dem Schwefelwerke Radoboj in Croatien angewendete Verfahren der Darstellung von Schwefelblumen aus Rohschwefel, der aus Pyriten gewonnen wurde. Der dabei benutzte Apparat ist bereits andernorts speciell beschrieben<sup>2)</sup>. Nach den Ergebnissen des Jahres 1861 erzeugte man per Charge aus

$$125 \text{ Pfd. Rohschwefel} = \begin{cases} 77 \text{ Pfd. Schwefelblumen,} \\ 18 \text{ „ Graupen,} \\ 20-25 \text{ Pfd. Rückstand.} \end{cases}$$

An Braunkohlen wurden per Charge consumirt 2,42 Ctr. Die Produktionskosten eines Centners Schwefelblumen incl. Emballage ohne Regieberechnung betrugen 1 fl. 63 kr. In Radoboj (wo man gegenwärtig keine Schwefelblumen mehr darstellt) bedienten 2 Mann 8 Apparate. Rohschwefel kann höchstens um 6 fl. per Centner abgesetzt werden, Schwefelblumen um 13 fl. 110 Pfd. Rohschwefel geben 100 Pfd. Schwefelblumen.

Man ist neuerdings vielfach bemüht, die für die Adjacenten von metallurgischen Etablissements so schädliche schweflige Säure nutzbar zu machen<sup>3)</sup>. Dieselbe entsteht hauptsächlich bei der Darstellung der Schwefelsäure, der Raffination des Schwefels, der Röstung von Schwefelmetallen und der Verbrennung von Steinkohle.

1) *Schweflige Säure bei der Schwefelsäurefabrikation.* Man verhütet ihre unvollständige Ausnutzung in den Bleikammern und das theilweise Ausreten aus denselben nach Hemptinne in Brüssel am besten, wenn man in den Kammern einen Ueberschuss von etwa  $2 - 2\frac{1}{2}$  Proc. Sauerstoff der Luft erhält, indem man beim Ausgang der schwefligen Säure aus dem Röstofen direct einen Luftstrom in dieselbe durch ein Rohr eintreten lässt, wobei man den Gang des Röstofens (Kilns) sorgfältig, hinsichtlich des Luftzutritts, überwacht. 2) *Schweflige Säure bei der Schwefelraffination.* Ihre Bildung wird hauptsächlich durch Anwen-

1) A. Hauch, Dingl. Journal CLXXXI p. 201; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1271.

2) Vergl. A. Schrötter, Die Chemie, Wien 1847 Bd. I p. 260; R. Wagner, Handbuch der Technologie 1859 Bd. II p. 210; B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, Leipzig 1865 IV p. 544.

3) Annal. des mines 1865 p. 366; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 58.



dung eines zweckmässigen Destillationsapparates vermieden, wie ein solcher z. B. von W y n d t zu Merxem bei Antwerpen in Ausübung steht <sup>1)</sup>.

3) *Schweflige Säure vom Rösten der Schwefelmetalle.* Zur Beseitigung resp. Nutzbarmachung der Säure lassen sich unter Andern nachstehende Einrichtungen zweckmässig anwenden: a) Man saugt die Gase und Dämpfe mittelst eines Ventilators an und lässt sie durch ein System von Regenkammern und dann in den Schornstein gehen. Dieses Verfahren war zu St. Leonard bei Lüttich an Zinkdestilliröfen gebräuchlich, um die beim Verbrennen der Steinkohlen entstandene schweflige Säure zu entfernen. Damit der Zug des Zinkdestilliröfens nicht litt, leitete man Gebläsewind unter den Rost. Man hat diese Vorrichtung wieder beseitigt, wol wegen der Kosten, welche die an den Zinköfen anzubringenden Modificationen erheischen. b) G o d i n in Stolberg röstet die *Zinkblende* in einem mit drei gewöhnlichen Flammenöfen verbundenen Muffelofen von 16 Mtr. Länge, auf dessen Sohle die Blende in drei verschiedenen Haufen angeordnet wird; ein jeder liegt vor der Chargiröffnung. Bei der Röstung ist wenigstens immer ein Haufen in Ruhe, während man die anderen umkräht. Man vermeidet so den in den Bleikammern so schädlichen Eintritt von überschüssiger Luft. Für die Zinkbereitung wird dann die Blende in drei unteren, direct befeuerten Flammenöfen todteröstet, deren Flamme die Muffel umspielt. c) Zu Sternerhütte bei Linz wird Zinkblende in einem Gefässsofen mit Gebläseluft (Fig. 13 und 14) abgeröstet. Die zerkleinerte Blende wird in den Abtheilungen *a* in dünnen Lagen ausgebreitet. Die aus den Feuerungsräumen *b* kommenden Flammen umspielen die Räume *a* und entweichen durch *c*. Durch zwei Düsen *d* wird in jede Abtheilung *a* heisser Wind eingeblasen. Die schweflige Säure gelangt aus denselben durch die verticalen Canäle *e* in einen gemeinschaftlichen Canal *f*, in welchen durch die abgehende Flamme in den Generatoren *g* erzeugter Wasserdampf durch *h* eintritt. Schweflige Säure und Dampf werden unter angefeuchtete oxydische Kupfererze geleitet und

Fig. 13.

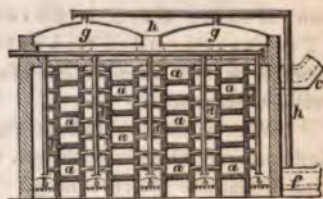


Fig. 14.



1) Jahresbericht 1864 p. 152.



durch Contactwirkung schwefelsaures Kupferoxyd gebildet, aus welchem man durch Eisen metallisches Kupfer ausfällt. *d)* Zu Amphin in Belgien leitet man (nach dem Patente von Laminne<sup>1)</sup>) behufs Darstellung von Alaun beim Rösten von Blende entwickelte schweflige Säure in alte Halden von Alaunschiefer, um schwefelsaure Thonerde zu bilden. *e)* Nach F. Reich's Vorschlage<sup>2)</sup> soll man die schweflige Säure in Schwefelbarium leiten, um einen Theil des Schwefels zu gewinnen. *f)* In Stolberg lässt man (nach einem in Frankreich genommenen Patente<sup>3)</sup>) die schweflige Säure von Schwefelnatrium absorbiren, nachdem man das Gas abgekühlt hat. Unter dem Einflusse von Wasserdampf bildet sich unterschwefligsaures Natron und Schwefel, welche in Tonnen fortgerissen werden, wo man sie ansammelt, während die (aus dem Röstofen kommenden) von der schwefligen Säure fast gänzlich befreiten Gase in den Schornstein gehen. Das getrocknete Gemisch von Schwefel und unterschwefligsaurem Natron wird der Destillation unterworfen, wobei Schwefel übergeht und ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium zurückbleibt. Ersteres, durch Auflösen und Krystallisirenlassen vom letzteren getrennt, wird durch Glühen mit Kohle wieder zu Schwefelnatrium reducirt, welches, mit dem in der Mutterlange zurückgebliebenen Schwefelnatrium vereinigt, immer wieder zur Fabrikation von Schwefel aus schwefliger Säure dient. *g)* Epochenmachend ist für den vorliegenden Zweck der von Moritz Gerstenhöfer (in Dresden)<sup>4)</sup> construirte Ofen (Terrassen- oder Schüttofen), welcher eine sehr vollständige Abröstung fast aller Schwefelmetalle, mit Ausnahme zu bleireicher, gestattet.

Wir geben von diesem für die Metallurgie und die chemische Industrie so überaus wichtigen Ofen (nach F. Bode<sup>5)</sup> in Berlin)<sup>6)</sup> eine detaillirte Beschreibung. Bei diesem Ofen fällt das zerkleinerte Erz (Schlieg oder Gräupchen) durch mit cannelirten Walzen versehene Vertheilungstrichter auf thönerne Träger und rutscht von einer Etage auf die andere, wobei dasselbe durch die glühenden Ofenwände, welche vorher durch Feuerung auf einem wegnehmbaren Rost erhitzt sind, entzündet wird und unter Einfluss seitlich eintretender Ströme heisser Gebläseluft oder gewöhnlicher Zugluft fortröset. Das auf die Sohle

1) Jahresbericht 1864 p. 270.

2) Jahresbericht 1858 p. 92.

3) Bullet. de la société chim. 1866 V p. 232.

4) Jahresbericht 1864 p. 155.

5) Vergl. die Beschreibung von F. Bode, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in Preussen XIV p. 1; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 337.

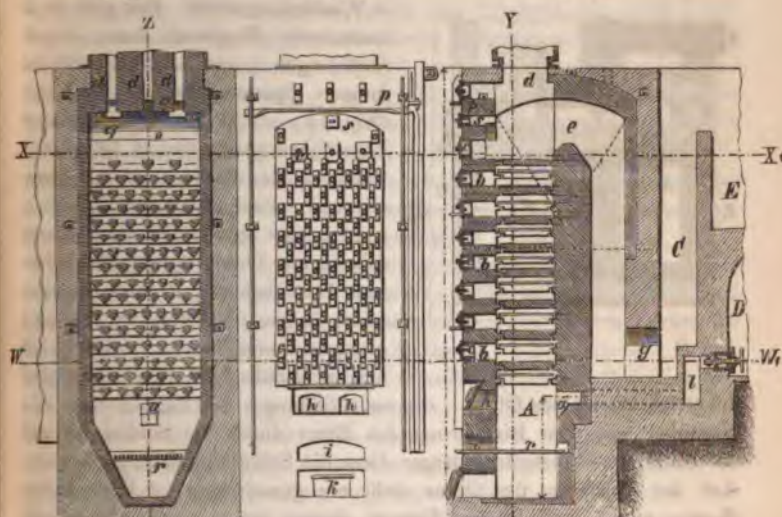
6) Notizen über Gerstenhöfer's Ofen finden sich ferner in Deutsche Industriezeit. 1866 p. 103 u. 117.

des nach unten zusammengezogenen Ofens gefallene Röstgut wird durch eine seitliche Oeffnung ausgezogen. Die schweflige Säure gelangt durch Canäle oder eine seitliche Oeffnung dorthin, wo sie (zur

Fig. 15.

Fig. 16.

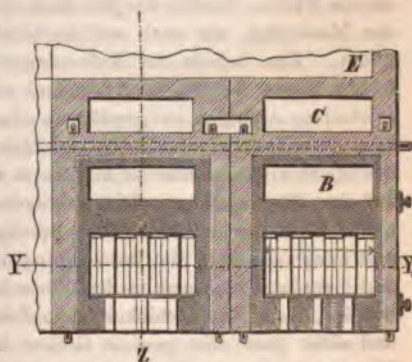
Fig. 17.



Schwefelsäurefabrikation etc.) verwendet werden soll. *A* Röstraum von 4 Fuss 6 Zoll Breite,  $2\frac{1}{3}$  Fuss Tiefe und 12 Fuss Höhe. *B* Abfluss für die flüchtigen Röstprodukte (Fig. 15 u. 16). In dem Röstraume *A* befinden sich ausser den 3 obersten Erzvertheilern 15 Reihen Erzträger, jede abwechselnd mit 6 und 7 Stück

Fig. 18.

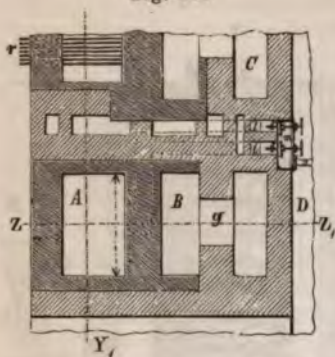
aus Meissner Thon (zusammen 100 Stück). Die Träger mit entsprechenden Ausschnitten legen sich auf Vorsprünge der Lagersteine an der Vorder- und Hinterwand auf, zwischen denen sich die Steine befinden. Die Röstgase aus *A* gelangen durch den Fuchs *e* (Fig. 17), den Abzugscanal *B* und den Canal *g* in die Flugstaubkammer *C* und *E*, von da in die Schwefel-





säurekammern. *D* ist ein überwölbter Gang durch die Flugstaubkammern *E*, in welchem man zu den Ventilen im Windkasten *m* (Fig. 19) kommen kann, mittelst deren man den Windzutritt in den

Fig. 19.



Ofen durch den Canal *l* und die Oeffnung *a* (Fig. 15, 17) regulirt. *n* Windleitungsrohr. Der sich in *B* ansetzende Flugstaub kann durch Oeffnungen *q* im Gewölbe mittelst langer Spiesse beseitigt werden (Fig. 15). *d* (Fig. 15 u. 17) sind Erzzuführungsschlitzte, *b* (Fig. 17) Canäle in der Vorderwand mit gusseisernen Beobachtungsbüchsen *c*, welche eine gewöhnlich mit einem feuerfesten Thonpfropfen verschlossene Durchbohrung in ihrer Vorderwand haben. *s* (Fig. 16 u. 17) grössere Raumöffnung, *r* Rost, *h* und *i* Canäle zur Benutzung bei

Inbetriebsetzung des Ofens. *k* Ausziehhöfnung. *p* (Fig. 16 und 17) Verankerung. Zur Einführung des Erzes durch die Schlitzte *d* auf die obersten 3 Vertheilungsträger dient die Schüttvorrichtung darüber. Auf der Plattform des Ofens steht ein gusseiserner, 1 Fuss hoher Kasten mit 3 Zoll breiten Füßen, dessen rechte und linke Wand gerade, die vordere und hintere eingeknickt ist. Nach Aufstellung desselben wird zunächst die feuerfeste Mauerung innerhalb der Wände noch bis 3 Zoll unter seine obere Kante unter Offenerhaltung der Schlitzräume weiter geführt und die rechts von jedem Schlitz entstehende Kante so verbrochen gehalten, dass eine gekrümmte gusseiserne Platte, welche das Erz nach den Schüttwalzen leitet, sowol in der Mauerung, als auch auf Ansätzen des Kastens eine Unterlage findet. Zum Schutz der Walzenlager vor directer Berührung mit der feinen Masse der Beschickung und um den Schlitzdeckeln ein hinreichendes Auflager zu gewähren, sind noch über jedes Walzenlager zwei gusseiserne Stücke gelegt, welche theilweise in einer Aussparung des Mauerwerks, theilweise mit einem dreiseitig prismatischen Ansatz auf der Platte ruhen. Die Schlitzdeckel haben 2 Handgriffe, verhindern den directen Abfluss der Beschickung in die Zuführungsschlitzte und bewirken, dass die Beschickung nur allein zwischen Schüttwalze und Leitplatte hindurch in den Röstschacht gelangt, wodurch es möglich ist, dass die Beschickung pro Zeiteinheit stets in gleicher Menge und nicht über eine gewisse Grenze hinaus in den Röstofen gelangt. Die 2 Ansätze, an die Vorderwand des Kastens angeschraubt, tragen



je ein Lager für eine Welle, an welcher gehörigen Orts 3 Schrauben ohne Ende sitzen, deren Windungen in die Zähne der Räder eingreifen. Die Schrauben sind auf die Welle mit einem Stift gekeilt, welcher im Querschnitt zum Theil in einer Nute der Welle, zum Theil in der Nabe der Schraube sitzt. Die auf der einen Seite über das Lager hinausragende Welle trägt hier noch das Triebrad für einen Laufriemen, welcher die Kraft auf die Welle überträgt und die Bewegung der Schüttwalzen vermittelt. Ein auf den eisernen Kasten aufgesetzter hölzerner Rumpf versieht, wenn gefüllt, längere Zeit die Schüttvorrichtung. Das früher vorhandene Sieb zur Abhaltung gröberer Theile ist beseitigt, weil man hoffte, die Walzen würden solche Theile zerkleinern, was sich indess nicht bewährt hat. Die Schüttwalzen haben in den Rippen einen Durchmesser von 3 Zoll, im Walzenkörper von 2 Zoll bei  $\frac{3}{8}$  Zoll breiter Walzenrippe.

Behufs *Inbetriebsetzung des Ofens* bringt man durch die mittlere Oeffnung *i* (Fig. 16 und 17) 15 bis 16 Roststäbe *r* ein, verschliesst *i* mit Backsteinen und Lehm, füllt die Lücken zwischen den einzelnen Roststäben an der Aussenseite mit Gestübbe, bringt durch *h* Braunkohlen auf den Rost und entzündet dieselben durch ein Holzfeuer von unten, während die oberen Oeffnungen *h* mit Eisenplatten dicht verschlossen werden, *k* aber offen bleibt. Damit die Erzträger nicht springen, muss der Ofen während etwa 3 Wochen ganz allmählig in Weissgluth versetzt werden, wobei man die Feuergase nach Verschluss des Canals *g* nicht in die Bleikammern, sondern durch einen seitlichen Canal in eine Esse leitet. Die Träger erhält man 2 Tage in Weissgluth und lässt dann die Schüttwalzen langsam an (1 Umgang in 5 Minuten). Schon mit dem Beginn des Anwärmens ist die Schüttvorrichtung gefüllt worden, um zu verhindern, dass die Feuergase durch die Schlitz *d* entweichen. Durch die Bewegung der Walzen füllen sich die Erzträger allmählig mit der Beschickung bis zum natürlichen Böschungswinkel derselben und man feuert so lange noch fort, bis man durch die Büchsen *c* beobachtet hat, dass ungefähr die vierte Querreihe der Träger von unten sich zu füllen beginnt. Es wird alsdann ein Roststab nach dem andern herausgezogen, die entstandene Lücke durch Stein und Mörtel verschlossen, bis die provisoische Oeffnung *i* gänzlich geschlossen ist. Der Aschenraum wird sodann gereinigt, hierauf geschlossen und das Ventil *m* (Fig. 19) behufs Windzuführung durch *a* geöffnet. Das Füllen mit Beschickung dauert bei dem obigen Walzenumgange etwa  $6\frac{2}{3}$  Stunden. Nach Anlassung des Windes lässt man die flüchtigen Röstprodukte noch einige Schichten durch die Esse abziehen, erst dann öffnet man die Oeffnung *g* und verschliesst die zur Esse führende Oeffnung. Wie aus *Vorstehendem* hervorgeht, fällt die Röstmasse durch die Schlitz *d*

zunächst auf die obersten Träger, sammelt sich auf denselben so lange an, bis sich der der Röstmasse zukommende natürliche Böschungswinkel hergestellt hat; dann rutschen die weiter ankommenden Theilchen der Beschickung auf den schiefen Ebenen der Böschung ab, füllen die Träger der nächstfolgenden Reihe, bis der natürliche Böschungswinkel entstanden ist u. s. f. Was die Gleichmässigkeit der Abröstung betrifft, so steht der M. Gerstenhöfer'sche Ofen den andern Schachtöfen und besonders auch den Muffelöfen weit voraus, indem sich, wie dies bei anderen Oefen nicht der Fall ist, in allen Horizontalschnitten des Röstraumes gleichviel Beschickung in derselben Zeit aufhält. Es muss die Beschickung in hinreichend feiner Form aufgegeben werden, damit in der kurzen Zeit die Abröstung vor sich gehen und die nöthige Hitze zur weiteren Röstung durch Oxydation des Schwefels entwickelt werden kann. Während des regelmässigen Betriebes wird die staubtrockene Beschickung von Rohstein in Mehl- oder Granalienform mit Schaufeln in den Rumpf der Schüttvorrichtung geworfen und mittelst Menschenkraft von einer Kurbel mit Vorgelege mittelst Riemen die Bewegung bis zu den Schrauben ohne Ende übertragen, welche in Zahnräder eingreifen. Man beabsichtigt, die Schüttwalzen später durch eine kleine Dampfmaschine zu bewegen und dadurch auch dem Siebe im Rumpfe eine stossende Bewegung zu ertheilen. Da der Rohstein leicht röstet, so hat man den Anfangs erhitzt angewandten Ventilatorwind durch kalte, neuerdings sogar durch einfache Zugluft ersetzen können; für einfache, durch Hitze schwerer zu zerlegende Schwefelmetalle (Zinkblende, Halbschwefelkupfer, Bleiglanz) dürfte jedoch heisser Wind beizubehalten sein. Bei einem Durchsetzquantum von 100 Ctrn. in 24 Stunden braucht man durchschnittlich 19 Pfd. atmosphärische Luft pro Minute zuzuführen, wonach das Gebläse einzurichten. In einer 12stündigen Schicht arbeiten 4 Mann vor einem Ofen, welche aber auch gleichzeitig mehrere Oefen bedienen können. Der Sammelraum wird bei einem Durchsetzquantum von 50 Ctrn. zweimal in 12 Stunden geleert, wobei zur Verhütung der Abkühlung die Oeffnung *k* mit einem Eisenblech versetzt ist, durch dessen schmale Oeffnung die Kratze eingeführt wird, wo dann das Ausgezogene auf schiefer Ebene in die Wagen gleitet. Das Aufräumen der Zwischenräume zwischen den Trägern geschieht in 12 Stunden etwa 4 Mal, auch wird in jeder Schicht der Flugstaub in der Höhe des Ofens durch die beiden seitlichen Büchsen mit dem Haken weggestossen. Der Canal nach dem Schornstein wird alle 3 Tage von Flugstaub gereinigt. Mittelst einer fahrbaren Bühne kann man zu den oberen Büchsen gelangen. Das Resultat der Röstung hängt wesentlich von der Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des mit dem Räumen der Erzträger-zwischenräume betrauten Arbeiters ab. Die höchste Temperatur im



Ofen befindet sich bei einem Durchsetzquantum von 100 Ctrn. in 24 Stunden — womit sich die Geschwindigkeit der Schüttwalzen und die dem Ofen pro Minute zugeführte Beschickung bestimmt — ziemlich in der Mitte des Schachtes, nach oben hin geht sie in schwache Rothgluth über, während die untersten Träger gar keine Gluth mehr zeigen. Bei Zutritt von zu viel kalter Luft rückt die Gluth aufwärts, bei zu wenig Wind sinkt sie abwärts und der Ofen geht in ersterem Falle zu kalt, im letzteren zu heiss. Bei normalem Gange muss sich in der heissesten Zone beinahe Weissgluth befinden, wonach man bei eintretenden Unregelmässigkeiten entweder Wind absperrt oder die Schüttwalzen sich schneller drehen lässt. Tritt durch zu rapide Oxydation Sinterung ein, so muss man die rohen Materialien mit bereits gerösteten ersetzen.

Im Anschlusse an das Vorstehende sei bemerkt, dass Gerstenhöfer's Röstofen<sup>1)</sup> in Mannsfeld, in Belgien und in England an vielen Orten mit grossem Erfolg eingeführt ist. Auch in Swansea macht man gegenwärtig Versuche damit, um durch *Rösten von Kupferkies* Schwefelsäure zu fabriciren<sup>2)</sup>. Man verarbeitet in Swansea wöchentlich etwa 5000 Tonnen Kupfererze mit 24—28 Proc. Schwefel, welche Zahl 3300 Tonnen Vitriolöl mit 9900 Pfd. Sterl. Werth entspricht. Zur Nutzbarmachung des zeither verloren gehenden Schwefels hat nun Vivian Gerstenhöfer'sche Oefen in Anwendung gebracht, welche mit den Spence'schen Oefen<sup>3)</sup> concurriren. Letztere gewähren den Vortheil, dass man die Erze in Stücken anwenden kann. Der 30 Fuss lange Ofen erhält auf dem oberen Herd eine Charge von etwa 1000 Pfd. durch die beiden vom Rost am weitesten entfernten Thüren; nach 2 Stunden wird die Post um 8 Fuss vorgeückt und an ihre Stelle eine zweite gebracht u. s. f. Nach 12 Stunden wird die erste Post ausgezogen, dann alle 2 Stunden eine folgende. In 24 Stunden röstet man 6 Tonnen Erz. Die Röstkosten betragen pro Tonne Erz 2 Sh.  $1\frac{1}{2}$  P. Von 5 Tonnen verarbeiteten Erzen, im Werth von 1 Pfd. Sterl., gewinnt man für 9 Pfd. Sterl. Schwefelsäure. Ob der Gerstenhöfer'sche Ofen oder der von Spence bessere Resultate geben wird, weiss man noch nicht. Welcher aber auch der Erfolg der Unternehmung Vivian's sein wird, jedenfalls wird der sonst verloren gegangene Schwefel nutzbar gemacht.

Large<sup>4)</sup> liess sich ein Verfahren der Anwendung des Chlors zur Condensation salpetrigsaurer Dämpfe (für

1) Auch in Nordamerika wird Gerstenhöfer's Ofen zum Rösten goldhaltiger Kiese benutzt. Vergl. Jahresbericht 1864 p. 109.

2) Jahresbericht 1864 p. 155 u. 156.

3) Jahresbericht 1861 p. 104; 1862 p. 203; 1865 p. 150.

4) Large, *Bullet. de la société chim.* 1866 Sept. p. 250.  
Wagner, Jahresber. XII.



Frankreich) patentiren, namentlich solcher, die bei der Darstellung von salpetersaurem Eisenoxyd (Eisenbeize), von Arsensäure in so reichlicher Menge sich entwickeln. Sie werden dadurch in Salpetersäure übergeführt, während der Chlor in Salzsäure übergeht. Das so erhaltene Königswasser dient von Neuem zur Darstellung oben genannter Präparate.

Um bei der Concentration der Schwefelsäure die lästigen Dämpfe zu entfernen, wendet Godin zu Stollberg<sup>1)</sup> einen eigentlichen Flammenofen an, dessen Sohle aus einer 1,85 Meter langen, 1,25 Meter breiten und 0,28 Meter hohen Bleipfanne besteht, welche von der gemauerten Feuerbrücke um 0,15 Meter überragt wird. Um die Pfanne herum circulirt kaltes Wasser. Die Säure wird durch ein Bleirohr in solcher Höhe seitlich eingelassen, als dieselbe in der Pfanne stehen soll, und seitlich am Boden befindet sich ein Bleiheber zum Abfluss der concentrirten Säure. Der Abstand zwischen Pfannenboden und Herdgewölbe beträgt in der Mitte 0,74 Meter. Zwischen Feuerbrücke und Rost befindet sich ein schräg aufsteigendes Flammenloch. Der Rost liegt 0,86 Meter unter der Feuerbrücke. Auf der Oberfläche des Bodens verdunstet das Wasser, die concentrirte Säure sinkt zu Boden und fließt durch den Heber ab, während die Dämpfe in den Schornstein gelangen; die Unreinigkeiten schwimmen auf der Oberfläche. Dieser Apparat ist aus Lüneburg in Hannover entlehnt. Bei der Concentration in einer Platinblase ist auf deren Helm ein Wasserverschluss angebracht, in demselben ein Bleirohr, welches die Dämpfe entweder in einen Schornstein (Molem-Beck Saint-Jean bei Brüssel) oder zuvor in einen Condensator (Mannheim) führt.

R. Weber<sup>2)</sup> veröffentlicht eine Abhandlung über den Vorgang bei der Schwefelsäurebildung. Wir geben aus dieser wichtigen Arbeit einen ausführlichen Auszug. Clement und Desormes<sup>3)</sup> haben im Jahre 1806 zuerst den Process der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern erörtert, namentlich das Verhalten von schwefliger Säure zu dem Gemisch von Stickoxyd und atmosphärischer Luft studirt. Nach dem damals üblichen Fabrikationsverfahren wurde ein Gemenge von Schwefel, Salpeter und feuchtem Thone in dem Verbrennungsofen erhitzt und das gasförmige Produkt

1) Godin, *Annal. des mines* 1865 p. 344; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 418; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 339.

2) R. Weber, *Monatsbericht der preuss. Akademie der Wissenschaften in Berlin* 1866 p. 57; *Poggend. Annal.* CXXVII p. 543; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 329; *Journ. für prakt. Chemie* XCVIII p. 487; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 297; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 860; *Polyt. Notizbl.* 1866 p. 212; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 362; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 284.

3) *Annal. de chim.* LIX p. 329; *Gilbert's Annal.* LVIII p. 67.

er Bleikammer zugeführt. Es überträgt sich dann, wie die genannten Chemiker darlegten, an die schweflige Säure erheblich mehr Sauerstoff, als der Salpeter enthält. Dieselben gaben eine Erklärung dieses Factums und zeigten, dass aus dem durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirten Salpetergase und aus schwefliger Säure unter Rückbildung von Salpetergas Schwefelsäure entsteht. Nach ihrer Ansicht ist der Vorgang folgender: „Das Salpetergas entzieht der atmosphärischen Luft den Sauerstoff, um ihn dem schwefligsauren Gase in einem demselben zusagenden Zustande darzureichen. Das Wasser hält die Verrennungstemperatur entsprechend niedrig und verdichtet die erzeugte Schwefelsäure“. Bei der Wechselwirkung der Stoffe entstehen, sobald das Salpetergas sich röthet, weisse sternförmige Krystalle, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, unter starker Erhitzung Salpetergas abbinden. H. Davy<sup>1)</sup> zeigte 1812, dass die Bildung von Schwefelsäure nur bei Gegenwart von Wasser erfolgt, dass die Gase in völlig trockenem Zustande nicht aufeinander reagiren. Nach seinen Versuchen veranlasst eine geringe Menge von Wasser, welche man zu dem Gemisch von schwefliger Säure und dampfförmiger salpetriger Säure bringt, die Bildung der erwähnten Krystalle. Er<sup>2)</sup> betrachtet jenen Körper als ein für die Schwefelsäurebildung nothwendiges Zwischenprodukt. Dieser Ansicht sind viele Chemiker, auch Gmelin<sup>3)</sup>, beigetreten. Nach Berzelius<sup>4)</sup> bildet sich in der Bleikammer wasserhaltige salpetrige Säure. Dieselbe überträgt Sauerstoff an schweflige Säure und giebt Wasser an die erzeugte Schwefelsäure ab. Péligot<sup>5)</sup> deutet den Process der Schwefelsäurebildung wesentlich anders. Nach seiner Ansicht findet die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer lediglich durch Salpetersäure statt und es hat das hinzugefügte Wasser seiner Meinung nach wesentlich den Zweck, die aus Stickoxydgas und atmosphärischem Sauerstoff gebildete Untersalpetersäure, desgleichen die salpetrige Säure, in Stickoxyd und Salpetersäurehydrat zu zersetzen und auf diesem Wege das hier wirksame oxydirende Agens, die Salpetersäure, zu schaffen. Wässrige salpetrige Säure existirt nach seinen Angaben nicht. Die früheren Erklärungen des Schwefelprocesses sind deshalb seiner Meinung nach nicht richtig. Péligot behauptet ferner, dass aus dem Gemenge von Stickoxyd und atmosphärischer Luft Untersalpetersäure ( $\text{NO}_4$ ), nicht salpetrige Säure ( $\text{NO}_3$ ), sich bilde. Erstere Säure wirkt auf trockene schweflige Säure, wie Pro-

1) Berzelius, Lehrbuch Bd. I p. 471.

2) Berzelius' Jahresbericht Bd. XXV p. 61.

3) Dessen Handbuch Bd. I p. 860 (4. Aufl. 1843).

4) Dessen Lehrbuch Bd. I p. 470.

5) *Annal. de chim. et de phys.* (3) XII p. 263.



... gezeigt hat<sup>1)</sup>, erst unter erhöhtem Drucke ein. Die Versuche, auf welche Pélilot seine Theorie stützt, bestehen im Wesentlichen darin, dass er nachweist, es wird sowol concentrirte, als auch verdünnte Salpetersäure durch schweflige Säure zersetzt. Die concentrirte Säure oxydirt die schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur, es bildet sich dabei Untersalpetersäure. Auf verdünnte Salpetersäure wirkt schweflige Säure erst in der Wärme; als Nebenprodukt entsteht Stickoxyd. Die Angaben, welche Pélilot über das Verhalten der schwefligen Säure zu Salpetersäuren von verschiedener Concentration gemacht hat, unterliegen in so weit keinem Zweifel, als concentrirte Salpetersäure leicht, verdünnte dagegen schwieriger und erst in der Wärme durch dieselbe zersetzt wird. Aus seinen Versuchen geht aber nicht hervor, dass eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner Erklärung des Processes in den Bleikammern vorhanden sein muss, bei der Temperatur dieser Räume durch die schweflige Säure auch thatsächlich zersetzt wird. Nach seiner Wahrnehmung wird eine Salpetersäure von 2 Proc. Gehalt durch schweflige Säure in der Kälte gar nicht verändert; erst bei 80° ist eine Einwirkung auf dieselbe wahrnehmbar. Da nun factisch die Temperatur des grössten Theiles der Bleikammer weit unter 80° liegt und die Salpetersäure in der Kammer, wenn sie durch Zersetzung der Untersalpetersäure gebildet wird, eine sehr geringe Concentration besitzt, so entsteht die Frage: wird derartige verdünnte Salpetersäure in der Kammer auch wirklich durch schweflige Säure ohne Weiteres angegriffen und erfolgt, wenn eine Einwirkung stattfindet, dieselbe so leicht und vollständig, dass man die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer durch die bei der Zersetzung der Untersalpetersäure gebildeten Salpetersäure erklären und demgemäss dann den Hergang in der Bleikammer aus dieser Reaktion ungezwungen deuten kann?

Bei dem Betriebe der Schwefelsäurekammern werden bekanntlich auf 100 Th. Schwefel etwa 6, höchstens 8 Th. Salpeter (Natronsalpeter) oder eine entsprechende Menge Salpetersäurehydrat verwendet. Die Menge des Wassers beträgt etwa 220 Th. Berechnet man nach diesen Mischungsverhältnissen der Materialien die Concentration der Salpetersäure, welche in der grossen Kammer durch Zerlegung der Untersalpetersäure mit Wasser sich bildet und nach Pélilot die Oxydation der schwefligen Säure ausschliesslich vollführen soll, so ergibt sich, dass diese Säure nur 2 bis 2,3 Proc. wasserfreie Salpetersäure enthält. Hierbei ist noch davon abgesehen, dass bei der Zersetzung der Untersalpetersäure durch Wasser Stickoxydgas gleichzeitig gebildet wird, denn nach Pélilot sind:  $3\text{NO}_4 = 2\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ .

1) Annal. de chim. et de phys. LXXIII p. 326.

Zur Prüfung solcher sehr verdünnten Salpetersäure zu schwefliger Säure wurde letztere in Salpetersäure von etwa 3 Proc. Säuregehalt geleitet und diese Flüssigkeit in einer ganz damit erfüllten Flasche auf die Temperatur der Bleikammern, also auf etwa  $40^{\circ}$ , erwärmt. Der Versuch ergab, dass zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, nach Verlauf von einer halben Stunde, keine, und selbst in der auf  $40^{\circ}$  erwärmten Flüssigkeit während jener Zeit nur eine höchst geringe Schwefelsäurebildung eingetreten war. Nach mehreren Tagen hatte die Erzeugung letzterer Säure reichlicher stattgefunden. Da nun aber bei dem bekannten Vorlesungsversuche die Bildung der Schwefelsäure in dem Glaskolben vermittelst schwefliger Säure, Stickoxyd, atmosphärischer Luft und überschüssigem Wasser leicht und in kürzester Zeit stattfindet und die Bleikammern diese Säure bekanntlich verhältnissmässig rasch erzeugen, so kann die Schwefelsäure daselbst sich unmöglich ausschliesslich vermittelst solcher verdünnten Salpetersäuren bilden. Es leuchtet die Produktionsfähigkeit der Bleikammern durchaus nicht ein. Erfahrungsmässig ist für je 40 Pfund Schwefel, die in 24 Stunden umgewandelt werden, ein Kammerraum von 1000 Kubikfuss erforderlich. Da hierbei etwa 120 Pfund Säurehydrat entstehen, so erzeugt ein Raum von 1000 Kubikfuss pro Stunde etwa 5 Pfund Schwefelsäurehydrat. Weil nun bei der Temperatur des Kammer-raumes die verdünnte Salpetersäure zur Bildung der Schwefelsäure nur in höchst geringem Maasse Anlass giebt, so muss der Vorgang in der That ein anderer, als ihn Pélilot dargestellt, sein.

Zur Erörterung des in der Bleikammer stattfindenden Processes wurde zunächst nochmals das Verhalten der Untersalpetersäure gegen grössere Mengen von Wasser, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, geprüft. Die Untersalpetersäure wurde durch Erhitzen von trockenem salpetersauren Bleioxyd erzeugt. Der braune Dampf wurde in ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Glas geleitet. Beim Schütteln verschwand der Dampf vollkommen. Nach Pélilot soll durch den Ueberschuss von Wasser die salpetrige Säure zersetzt, letztere in der Flüssigkeit nicht enthalten, es soll nur Salpetersäure und Stickoxyd aus der Untersalpetersäure entstanden sein. Der Versuch lehrt jedoch, dass diese Ansicht eine irrige ist. Bringt man von obiger Flüssigkeit vermittelst einer Pipette etwas in ein anderes kleineres Glas, fügt dann einen Krystall von reinem Jodkalium hinzu, so wird dieselbe sofort tief braungelb von ausgeschiedenem Jod gefärbt. Stickoxyd entwickelt sich unter heftigem Schäumen. Man kann die Flüssigkeit, ohne dass sie das erwähnte Verhalten gegen Jodkalium verliert, sogar bis zum anfangenden Sieden erhitzen. Lässt man von Wasser, dessen Temperatur selbst über  $40^{\circ}$  liegt, die Untersalpetersäuredämpfe absorbiren, so reagirt dasselbe noch in vorgedachter Weise auf das Jodkalium.



Da nun reine verdünnte Salpetersäure das Jodkalium nicht verändert und reines, von Untersalpetersäuredampf durch sorgfältiges Waschen mit Wasser befreites Stickoxydgas aus Jodkalium gleichfalls kein Jod ausscheidet, so befindet sich in dem mit Untersalpetersäure in Berührung gebrachten Wasser salpetrige Säure. Es enthält also auch das bei der Schwefelsäurebildung mitwirkende Wasser salpetrige Säure und nicht, wie Péligré meint, ausschliesslich Salpetersäure. Wenn, wie oben erwähnt, die mit Wasser verdünnte Salpetersäure auf die schweflige Säure bei der Temperatur der Bleikammern fast gar nicht wirkt, so fragt es sich, wie verhält sich gegen diese Säure das Wasser, welches Untersalpetersäuredampf verschluckt hat. Der Versuch ergab, dass sogleich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Schwefelsäure gebildet wird. Leitet man gewaschenes schwefligsaures Gas in solches Wasser, so giebt in dieser Flüssigkeit Chlorbariumlösung sofort einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Um augenfällig das verschiedene Verhalten der verdünnten reinen Salpetersäure und des mit Untersalpetersäuredampf behandelten Wassers darzustellen, schlägt Weber vor, 1 Th. reine Salpetersäure mit 10 bis 12 Th. Wasser zu vermischen und unter möglichstem Luftabschlusse schweflige Säure in diese Flüssigkeit zu leiten. Chlorbarium erzeugt darin keinen Niederschlag. Fügt man jetzt nun eine geringe Menge jenes Wassers hinzu, so fällt sofort schwefelsaurer Baryt. Statt des mit Untersalpetersäuredampf in Berührung gebrachten Wassers kann man einfacher noch eine mit vielem Wasser verdünnte rauchende Salpetersäure anwenden. Letztere Reaktion ist als Vorlesungsversuch sehr geeignet. Demnach bewirkt die bei der Berührung der Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte salpetrige Säure die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich leichter als die Salpetersäure. Dieselbe ist daher unzweifelhaft das zuerst wirksame Agens, wenn bei der Schwefelsäurebildung feuchte Luft mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure zusammentrifft. Die bei der Zersetzung der Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte Salpetersäure bleibt, wenn viel Wasser zugegen ist, durch schweflige Säure unzersetzt. Diese Thatsache erhellt aus folgenden Versuchen: Leitet man in das Wasser, welches Untersalpetersäure absorbirt hat, schweflige Säure, zerstört dann den Ueberschuss der letzteren durch Einleiten von Chlorgas, so bringt Eisenvitriol in der von der überschüssigen schwefligen Säure befreiten Flüssigkeit (nach Zufügung von etwas reiner Schwefelsäure) deutlich die bekannte Reaktion hervor. Lässt man Untersalpetersäure auf erwärmtes, schweflige Säure enthaltendes Wasser einwirken, so findet sich gleichfalls in der vom Ueberschusse der schwefligen Säure durch Chlor befreiten Flüssigkeit noch Salpetersäure. Wie die Zersetzung der hierbei gebildeten Salpetersäure unter gewissen Umständen dennoch erfolgen kann, wird

aus den weiter unten beschriebenen Versuchen des Verf.'s deutlich werden.

Bei dem Bleikammerprocesse kommt ferner das Verhalten der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure zu Schwefelsäuren von verschiedener Verdünnung in Betracht, weil dieselben in den Kammerräumen sowol mit der erzeugten, tropfenförmig herabfallenden, als auch mit der am Boden angesammelten Schwefelsäure zusammentreffen. Die bekannten, salpetrige Säure, Schwefelsäure und Wasser enthaltenden Bleikammerkrystalle lösen sich ohne erhebliche Gasentbindung in Säuren, deren Dichte die der Kammersäure nicht wesentlich unterschreiten, auf. Dämpfe von Untersalpetersäure werden von concentrirter Schwefelsäure bekanntlich leicht aufgenommen und veranlassen, im Ueberschusse zugefügt, die Ausscheidung von Bleikammerkrystallen. Verdünntere Schwefelsäuren, bis zur Dichtigkeitsgrenze 1,45, werden durch diese Dämpfe gelb gefärbt. Eine Säure von der Dichte 1,40 nimmt eine grünliche oder bläuliche Färbung an. Die Färbungen der verdünnten Säuren verschwinden nach einiger Zeit wieder. In den Säuren, deren Dichte zwischen 1,7 und 1,5 liegt, ist, wie man aus der Färbung schliessen kann, ein Theil der Untersalpetersäure unzerlegt enthalten. Die grünlichen etc. Flüssigkeiten enthalten unzweifelhaft salpetrige Säure. Die gefärbten Säuren, namentlich die ersteren, stossen beim Umschütteln gelbe Dämpfe aus. Behandelt man diese Flüssigkeiten mit schwefliger Säure, so werden namentlich die Säuren, deren Dichte nicht höher als die der Bleikammersäure (1,50) ist, rasch farblos. Die salpetrige Säure wird auch hier zur Schwefelsäurebildung nutzbar gemacht.

Bei dem Bleikammerprocesse spielen diese Vorgänge eine Rolle. Wenn nämlich durch die Wirkung der wässerigen salpetrigen Säure auf schweflige Säure verdünnte Schwefelsäure gebildet ist, so löst dieselbe aus der Bleikammeratmosphäre salpetrige oder Untersalpetersäure auf. Durch Zutritt von schwefliger Säure findet in dem Gemisch die Bildung von Schwefelsäure statt. Eine Zersetzung der absorbirten Dämpfe durch Wasser, behufs Bildung von Salpetersäure, ist nicht nöthig. Die vorhandene salpetrige Säure oxydirt, da das zur Hydratbildung der Schwefelsäure erforderliche Wasser vorhanden ist, die schweflige Säure äusserst leicht. Für die Praxis ist von Interesse, dass die salpetrige Säure enthaltenden verdünnten Gemische sich leichter entfärben, als die concentrirteren. Es erklärt sich hieraus die dem Fabrikanten bekannte Erscheinung, dass die Bleikammersäure, wenn sie zu hochgrädig wird, leicht gelb abläuft, denn die Zerlegung der aufgelösten Untersalpetersäure durch die schweflige Säure ist hier eben nicht erfolgt. *Die Zersetzung der salpetrigen Säure findet durch die schweflige Säure nicht statt, wenn dieselbe in dem ersten Hydrat*



der Schwefelsäure enthalten ist. Löst man Bleikammerkrystalle  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO}$  in englischer Schwefelsäure  $\text{SO}_3, \text{HO}$ , so kann man, selbst wenn schweflige Säure längere Zeit eingewirkt hat, die Gegenwart der salpetrigen in bekannter Art noch darin nachweisen.

Beim Zusammentreffen von Untersalpetersäure, Wasser und schwefliger Säure entsteht, wie oben gezeigt, Salpetersäure. Um die Funktion der letzteren bei dem Bleikammerproceß zu erörtern, wurden folgende Versuche über das Verhalten von schwefliger Säure zu Gemischen aus Schwefelsäure von verschiedener Concentration und Salpetersäure angestellt: Lässt man auf ein Gemisch aus verdünnter Schwefelsäure von 1,360 spec. Gewicht (etwa 37,5° B.) und reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht (30 Kubikcent. Schwefelsäure und 5 bis 6 Kubikcent. Salpetersäure) schweflige Säure wirken, so erfolgt in der Kälte keine erhebliche Reaction. Erwärmt man das Gemisch, so findet die Zersetzung der Salpetersäure unter Entbindung von Stickoxyd rasch statt. Bei Anwendung etwas concentrirter Schwefelsäure, von einer Säure, deren Dichte 1,396 (etwa 40° B.) ist, findet eine Reaction auch in der Kälte statt. Ein Gemisch dieser Säure (30 Kubikcent.) mit Salpetersäure (5 bis 6 Kubikcent.) wird in der Kälte durch schweflige Säure alsbald intensiv grünlich blau gefärbt. Wirkt dann die schweflige Säure weiter ein, so bewirkt jede Blase des Schwefligsäuregases ein heftiges Schäumen der Flüssigkeit. Unter Entbindung von Stickoxydgas wird das Gemisch schliesslich farblos. Die Salpetersäure ist völlig zersetzt. Aehnlich verhalten sich Säuren, deren Dichten 1,440 (45° B.), 1,496 (48° B.) und 1,530 (50° B.) sind. Es entstehen intensiv grün gefärbte Flüssigkeiten. Die verdünnteren Gemische nehmen nach einiger Zeit einen entschiedenen blauen Teint an; die concentrirteren erscheinen dagegen gras- und gelbgrün. Ein Säuregemisch, enthaltend Schwefelsäure von 1,630 (etwa 55° B.), wird gelb, später farblos. Ueber das eigenthümliche Verhalten der Gemische aus stärkeren Säuren, welches für den Bleikammerproceß nicht von erheblicher Bedeutung ist, wird später Näheres mitgetheilt werden. Hiernach wird also durch die schweflige Säure in jenen Gemischen zunächst salpetrige Säure erzeugt, deren Anwesenheit aus der Färbung des Gemenges und dem Verhalten desselben gegen Jodkalium hervorgeht; später zersetzt sich letztere Säure unter Aussonderung von Stickoxyd. Auch in diesen Gemischen erfolgt (und zwar im zweiten Stadium, wenn die Färbung eingetreten ist) die Bildung der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der salpetrigen Säure. Diese Säure giebt dann direct Sauerstoff an schweflige Säure ab und die nach Péligot's Ansicht für den Oxydationsproceß notwendige Zersetzung derselben durch Wasser (in  $\text{NO}_5$  und  $\text{NO}_3$ ) findet nicht statt. Es ist hiernach auch einleuchtend, dass selbst verdünnte Salpetersäuren, die

für sich durch schweflige Säure nicht angegriffen werden, sich leicht zersetzen, wenn man sie mit wässriger Schwefelsäure gemischt, deren Einwirkung aussetzt. Die in der Bleikammer sich bildende Salpetersäure wird eben unter dem Einflusse der auf anderem Wege zuerst gebildeten Schwefelsäure zerlegt und für den Oxydationsprocess nutzbar gemacht. Wie eben mitgetheilt, wird die mit Schwefelsäure von 1,360 spec. Gewicht (38° B. 47 Proc.  $\text{SO}_3, \text{HO}$ ) vermischte Salpetersäure bei gelindem Erwärmen zersetzt. Diese Schwefelsäure ist erheblich verdünnter als die Bleikammersäure; letztere begünstigt die Zerlegung, indem sie leichter Wasser bindet, noch mehr. Diese Erscheinungen kommen bei dem Bleikammerprocesse in Betracht. Es bildet sich in der Bleikammer Salpetersäure, sowol durch die Wirkung von schwefliger Säure auf Wasser und Untersalpetersäure, als auch, und zwar in der Nähe der Dampfströme, in Folge der Zersetzung jener Säuren lediglich durch Wasser. Die als oxydirendes Agens für sich unwirksame verdünnte Salpetersäure vermischt sich mit Schwefelsäure, giebt an diese Wasser ab und wird von der schwefligen Säure dann zersetzt.

Péligot behauptet, dass in der Bleikammer keine salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure aus Stickoxyd und sauerstoffhaltiger atmosphärischer Luft gebildet, und dass die Schwefelsäureerzeugung ausschliesslich auf Kosten der durch Zersetzung der Untersalpetersäure durch Wasser regenerirten Salpetersäure bewirkt werde. Die Richtigkeit der ersten Behauptung, für welche Péligot keinerlei Beweise beigebracht hat, wird schon von Berzelius<sup>1)</sup> bezweifelt. Derselbe verweist auf die mit Stickoxyd angestellten eudiometrischen Versuche, welche bekanntlich gelehrt haben, dass die Menge der condensirten Gase (Stickoxyd und Sauerstoff) sehr verschieden ausfallen kann, je nachdem dieselben schneller oder langsamer zusammentreten, oder ein Ueberschuss des einen oder andern Gases vorhanden ist. Da man nun in der Bleikammer den Luftwechsel zur Verminderung des Verlustes an salpetrigen Gasen zweckmässig beschränkt, den Sauerstoff der Bleikammerluft möglichst ausnutzt, so ist sehr wahrscheinlich, dass in den sauerstoffarmen Theilen der Bleikammeratmosphäre aus Stickoxyd sich nicht lediglich Untersalpetersäure, sondern auch, und zwar vielleicht reichlich, salpetrige Säure erzeugt. Wie leicht letztere in Berührung mit Wasser die schweflige Säure höher oxydirt, ist oben besprochen worden.

Mithin kann dann auch die wesentlichste Funktion des Wassers nicht darin erblickt werden, dass es die Untersalpeter- und salpetrige Säure zersetzt und Salpetersäure schafft. Die erwähnten grün etc. ge-

1) *Berzelius' Jahresbericht Bd. XXV p. 61.*



färbten verdünnten Schwefelsäuren werden durch trocknes schweflig-saures Gas, also ohne dass Wasser die Zerlegung der salpetrigen Säure herbeiführt, von letzterer Säure unter Entbindung von Stickoxyd zersetzt. Es oxydirt die salpetrige Säure die schweflige Säure bei Weitem leichter als die Salpetersäure. Wenn daher die obigen Körper auf einander einwirken, so wird sich nicht erst das weniger oxydirende Agens bilden. Es fragt sich nun, wie der Einfluss des Wassers auf die Schwefelsäurebildung gegenüber dem Factum, dass die trocknen Gase auf einander nicht reagiren, zu deuten ist. Viele Erscheinungen sprechen dafür, dass das Wasser vorzugsweise disponirend wirkt, dass die mächtige Verwandtschaft des Wassers zur Schwefelsäure die nur schwache Affinität von Sauerstoff und schweflicher Säure gleichsam unterstützt. Hierher gehören folgende Thatsachen: Feuchte schweflige Säure und Sauerstoff bilden leicht Schwefelsäurehydrat. Die trocknen Gase vereinigen sich nicht. Schweflige Säure reducirt selenige Säure, Arsensäure etc. nur bei Gegenwart von Wasser, also nur dann, wenn Schwefelsäurehydrat entstehen kann. Chlorwasser, desgleichen sehr verdünnte Jodlösung, erzeugen mit schweflicher Säure sofort Schwefelsäure. Bei diesen Reaktionen vermittelt das Wasser die Oxydation der schwefligen Säure. Ausser dem Wasser vermitteln auch andere Körper, zu denen die Schwefelsäure Verwandtschaft äussert, die höhere Oxydation der schwefligen Säure. Unter Erglühen erzeugt sich bekanntlich aus Bleisuperoxyd und schweflicher Säure schwefelsaures Bleioxyd. Aus salpetersaurem Kali, desgleichen aus salpetersaurem Silberoxyd entstehen, wenn man die bei möglichst gelinder Hitze geschmolzenen Salze mit Schwefelsäuregas berührt, unter heftiger Reaction schwefelsaure Salze. Hier üben die Basen die Wirkung, welche bei den zuerst erwähnten Reaktionen das Wasser äussert. Die schweflige Säure wird zur höheren Oxydation durch Gegenwart von Körpern angeregt, welche zur Schwefelsäure grosse Verwandtschaft äussern. Hierfür sprechen die obigen, desgleichen auch folgende Erscheinungen: Leitet man in einen Kolben, dessen Wandung mit einer dünnen Schicht von concentrirter Schwefelsäure beschlagen ist, zugleich trockne schweflige Säure und Untersalpetersäuredampf, so verschwindet die Farbe des Kolbeninhalts bald, und es erzeugen sich an den Wandungen harte, trockne Krusten von Krystallen, welche unzweifelhaft die bekannte Verbindung:  $\text{SO}_3, \text{HO} + \text{SO}_3, \text{NO}_3$  <sup>1)</sup> ist. Das Schwefelsäurehydrat vermittelt, dass aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2$  sich Schwefelsäure, welche mit der salpetrigen Säure zusammentritt, bildet. Die genannten, bei gewöhnlicher Temperatur im trocknen Zustande nicht auf einander reagirenden Gase, wirken bei erhöhter Temperatur auf einander ein. Es erzeugt

1) Jahresbericht 1864 p. 157.

sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure. Um die Zersetzung herbeizuführen, leitet man sorgfältig getrocknete schweflige Säure und Untersalpetersäuredampf durch ein stark erhitztes Glasrohr. Es erzeugen sich gelbe, später krystallinisch erstarrende Tropfen einer Verbindung, deren Formel  $2\text{SO}_3 + \text{NO}_3$  ist. In einem nicht genügend erhitzten Rohre bildet sich dieser Körper nicht; die Gase entweichen unverändert. Leichter noch erzeugt sich diese Verbindung, wenn man in einer schwer schmelzbaren Kugelhöhre trocknes salpetersaures Bleioxyd gelinde erhitzt und trockne schweflige Säure zuleitet. Die abgeschiedene Untersalpetersäure und die überschüssige schweflige Säure reagiren auf einander, sobald das Glasrohr an einer Stelle bis nahe zum Glühen erhitzt wird. Es bilden sich Tropfen der oben bezeichneten Verbindung. Dieses schwerflüchtige Produkt kann sich am Eingange der Bleikammer und an solchen Punkten, wo sehr heisse schweflige Säure mit Untersalpetersäure zusammentrifft, leicht bilden. Dafür, dass das Wasser bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern wesentlich disponirend wirkt, spricht auch folgender Versuch: Wenn man lufttrocknes, grobes Pulver von Kalialaun in einer trocknen Flasche mit Untersalpetersäuredampf in Berührung bringt, so wirkt das Krystallwasser des Alauns nur langsam zersetzend und entfärbend auf den gasförmigen Inhalt der Flasche, selbst beim Schütteln ein. Die Intensität der Farbe der braunen Dämpfe verringert sich langsam. Leitet man aber in diese Flasche dann schweflige Säure, verschliesst und schüttelt das Gefäß, so ist in sehr kurzer Zeit das Gasgemisch entfärbt, die Krystallsplitter werden feucht und ballen sich zusammen. Es hat sich Schwefelsäurehydrat erzeugt. Da das Krystallwasser auf die Untersalpetersäure nur gering einwirkt, bei Gegenwart von schwefliger Säure die Bildung von Schwefelsäurehydrat sofort veranlasst, so übt das Krystallwasser des Alauns den bezeichneten Einfluss aus. Es ist also, wie aus der trefflichen Arbeit Weber's hervorgeht, der Process der Schwefelsäurebildung mittelst salpetriger Säure analog dem Vorgange bei der Reaktion von schwefliger Säure auf andere leicht Sauerstoff abgebende Körper, wie Arsensäure, selenige Säure etc. Das Wasser disponirt die schweflige Säure zur Oxydation.

Nach den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen findet folgender Vorgang in der Bleikammer statt: Die Oxydation der schwefligen Säure erfolgt in der Bleikammer hauptsächlich durch den Sauerstoff der salpetrigen Säure, welche sich hierbei in Stickoxydgas verwandelt. Letztere Säure bewirkt die Oxydation, sobald sie von überschüssigem Wasser aufgenommen ist. Die Lösung derselben bildet sich, indem das Wasser entweder die in der Bleikammer verbreitete freie salpetrige Säure unverändert aufnimmt, oder die Untersalpetersäure zerlegt. Die Zersetzung der erzeugten Salpetersäure erfolgt namentlich unter Bei-



hülfe der schon gebildeten Schwefelsäure. Das Wasser disponirt hier zur Schwefelsäurebildung in derselben Weise wie bei anderen, durch die schweflige Säure bewirkten Reduktionsprocessen.

### Schwefelkohlenstoff.

G. Gore <sup>1)</sup> untersuchte das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs gegenüber einer grossen Anzahl anorganischer Stoffe. Das Ergebniss seiner Versuche ist folgendes: Bekanntlich löst von den Metalloiden Schwefelkohlenstoff Phosphor, Schwefel, Selen, Brom und Jod, von den Metallen keins, aber letztere haben die Tendenz, dem Sulfid Schwefel zu entziehen. Es lösen sich ferner leicht die Chloride, Bromide und Jodide von Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel und Selen, ferner Wasserstoffübersulfid. Es mischt sich Schwefelkohlenstoff leicht mit den Chloriden des Titans und Zinns. Die Lösung des Phosphors in Kohlensulfid wirkt besonders desoxydierend, namentlich auf Schwefelsäure, Molybdänsäure, Chromsäure und Kupfersalze. Die des Jods ist besonders oxydierend. Die speciellen Reaktionen hat der Verf. nicht studirt, sondern sich begnügt, festzustellen, dass wasserfreie Lösungsmittel chemische Wechselwirkung vermitteln können.

Ob die Schwefelkohlenstoffdämpfe in der That so überaus nachtheilig für den menschlichen Organismus sind, wie häufig behauptet wird — diese Frage ist von S. Cloez <sup>2)</sup> und von E. F. Richter <sup>3)</sup> (in Berlin) zu beantworten versucht worden. Nach ersterem kann Schwefelkohlenstoff, wenn er in Dampfform mit einer bedeutenden Luftmenge gemischt ist, in die Athmungsorgane des Menschen und der Thiere eingeführt werden, ohne sofortige Störungen hervorzurufen, doch kann ein solches Gemenge nicht ohne Nachtheil lange Zeit eingeathmet werden. Enthält aber die eingeathmete Luft, anstatt nur einige Milliontel, etwa  $\frac{1}{20}$  ihres Volums Schwefelkohlenstoffdampf, so wirkt das Gemisch rasch auf den Organismus und führt, wenn seine Einwirkung nicht bei Zeiten unterbrochen wird, unfehlbar den Tod herbei. Richter sagt über den nämlichen Gegenstand: „Nachdem ich seit sieben Jahren fast ununterbrochen mit diesem Stoffe in grossen Mengen gearbeitet, habe ich diese angeblich so giftigen Eigenschaften weder an mir, noch an den damit beschäftigten Arbeitern bestätigt ge-

1) G. Gore, Phil. Magazine (4) XXX No. 205 p. 414; Journ. f. prakt. Chemie XCII p. 238.

2) S. Cloez, Compt. rend. LXIII p. 185; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 348.

3) E. F. Richter, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 327.

nden. Bei Versuchen über ein Verfahren, den Schwefelkohlenstoff zur Oelfabrikation und zur Entfettung der Wolle etc. etc. zu verwenden, habe ich nicht allein mit grossen Mengen und, wie es Versuche mit sich bringen, oft in nicht genügend verschlossenen Gefässen gearbeitet, sondern sogar in wiederholten Fällen, um kostspieligere Vorrichtungen zu ersparen, einige Centner im Local, allerdings bei offenen Thüren und Fenstern, verdampfen lassen. Obgleich in solchen Fällen die Einwirkung so stark war, dass ich mich wie chloroformirt fühlte, erschwand dieselbe doch an frischer Luft sofort, ohne irgend nachtheilige Folgen zu hinterlassen. Kopfschmerzen und derartige Affektionen habe ich an mir wie an den Arbeitern nur dann beobachtet, wenn schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelkohlenstoff verwendet wurde. Ein Reiz des Schwefelkohlenstoffs auf das Nervensystem lässt sich allerdings nicht in Abrede stellen und macht sich eine Einwirkung zunächst auf den Unterleib durch Verstopfung, Appetitlosigkeit und Schleimauswurf bemerkbar. Personen, welche schon an sich unterleibslidend sind, fühlen derartige Einwirkungen um so eher, doch verschwindet ein solcher Zustand nach einigen Dosen von Natronbicarbonat sofort. Jedenfalls ist es nöthig und schon im pecuniären Interesse geboten, mit so flüchtigen Stoffen nur in gut verschlossenen Gefässen zu arbeiten, die Fabriklocale gut zu ventiliren und nur reinen Schwefelkohlenstoff zu verwenden. Dann werden die Vorurtheile bald schwinden und wird der Schwefelkohlenstoff sich weniger schädlich zeigen, als viele andere in der Industrie verwendete Stoffe und sehr bald die Beachtung finden, die ihm in Folge seiner ausgezeichneten Eigenschaften gebührt.“

Varrentrapp<sup>1)</sup> empfiehlt den Schwefelkohlenstoff zum Töden von Motten etc.<sup>2)</sup>.

### Sodafabrikation.

Zu den vielen Vorschlägen, Soda *direct* aus Kochsalz darzustellen<sup>3)</sup>, ist ein neues Verfahren von W. Weldon<sup>4)</sup> gekommen, welches derselbe sich in England patentiren liess. Sein Verfahren besteht einfach darin, dass man in einem geeigneten Behälter, wel-

1) Varrentrapp, Mittheil. für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1865 p. 73; Dingl. Journ. CLXXXII p. 176.

2) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 216.

3) Wagner, Regesten der Sodafabrikation 1866 p. 14—24.

4) W. Weldon, Mechanic's Magaz. 1866 March p. 164; Chemical News 1866 No 347 p. 41; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 346; Dingl. Journ. CLXXXI p. 77; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1147; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 137.



cher einem mässigen innern Drucke zu widerstehen vermag, 1 Aeq. Magnesia (oder kohlen saure Magnesia als Magnesit oder auch in Form von Dolomit. d. Red.) und 1 Aeq. Kochsalz mit einer kleinen Menge Wasser zusammenbringt und dann kohlen saures Gas einpumpt, welches man erhält, indem man Luft durch ein Kohlenfeuer bläst. Der Erfolg ist, dass die Kohlensäure die Magnesia in Magnesiabicarbonat verwandelt, welches nur in Lösung existiren kann, und dass diese Verbindung, sobald sie sich gebildet hat, 1 Aeq. Kochsalz zersetzt, wobei sich einerseits Chlormagnesium bildet, welches ausserordentlich löslich ist, somit in Lösung bleibt, und andererseits Natronbicarbonat, welches viel weniger löslich ist, daher zu Boden fällt. Das so erhaltene Natronbicarbonat kann durch Anwendung sehr mässiger Hitze in neutrales Salz umgewandelt werden, wobei es 1 Aeq. Kohlensäure abgiebt, welche wieder verwendbar ist. Die entstandene Lösung von Chlormagnesium wird zur Trockne verdampft und der Rückstand dann bis ein wenig unter der Rothglut erhitzt, wobei die Salzsäure ausgetrieben wird, welche man in gewöhnlicher Weise condensirt, und Magnesia zurückbleibt, die sich immer wieder verwenden lässt. Der Werth der gewonnenen Salzsäure soll die Gesamtkosten für Rohmaterial, Brennmaterial, Arbeit, Abnutzung der Apparate und Interessen des Capitals decken.

A. G. Hunter<sup>1)</sup> beschreibt ein neues Verfahren der Sodafabrikation (welches auch auf die Fabrikation von Potasche anwendbar ist). Nach ihm wird schwefelsaures Natron unter Abscheidung von Aetznatron zersetzt, wenn man ersteres unter hohem Druck mit Kalk behandelt<sup>2)</sup>. Derselbe gründet darauf ein Verfahren, welches angeblich in England bereits im Grossen angewendet wird. Danach wird eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit kaustischem Kalk gemischt, die Mischung einem genügenden Druck unterworfen und durch Umrühren mit dem Sulfat in Berührung gehalten, bis eine herausgenommene Probe zeigt, dass die Reaktion beendet ist. Das Gemisch von Sulfat und Kalk wird, während es dem Drucke unterworfen ist, gekocht; das Sulfat wird in schwacher Lösung und der Kalk als Kalkmilch angewendet. Ein Ueberschuss an Kalk ist von Vortheil, und wenn man reinen schwefelsauren Kalk zu erhalten wünscht, so wird das bei einer Operation erhaltene Gemisch von ätzendem und schwefelsaurem Kalk mit einer zweiten Menge Sulfat behandelt, die dann durch Behandlung mit frischem Kalk weiter kaustisch gemacht

1) A. G. Hunter, London Journal of arts 1866 p. 222; Dingl. Journ. CLXXXII p. 172; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1016; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 175.

2) Das nämliche Verfahren liess sich Claussen 1853 für England patentiren. Vergl. Chem. Gazette 1853 p. 20.

erden kann. Der nöthige Druck hängt von der Beschaffenheit des schwefelsauren Alkalis und Kalkes, der Temperatur und Stärke der angewendeten Lösung, sowie von der Zeit ab, in welcher die Operation ausgeführt werden soll. (Schwefelsaures Kali erfordert einen grössern Druck und ist schwieriger zu ersetzen als schwefelsaures Natron.) Einige Varietäten Kalk sind weniger chemisch wirksam und machen einen grössern Druck nöthig als andere. Gute Resultate erhält man mit schwefelsaurem Natron, wenn man eine Lösung vom spec. Gewicht 1,00 bei einem Druck von 40—50 Pfd. per Quadratzoll engl. kocht, und bei schwefelsaurem Kali, wenn man eine Lösung von 1,100 spec. Gewicht bei einem Druck von 80—90 Pfd. per Quadratzoll kocht; je nach grössern Druck wird der Process beschleunigt und verbessert. Wenn das Sulfat ätzend geworden ist, wird der ungelöste schwefelsaure Kalk durch Filtration oder Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen und kann dann als Dünger, Stuck etc. verwendet werden; das Abfiltriren muss unter Druck geschehen, damit Aetznatron nicht auf den schwefelsauren Kalk einwirken kann. Aus der Flüssigkeit kann Aetznatron oder durch Einleiten von Kohlensäure Soda oder doppelt-kohlensaures Natron gewonnen werden; die Darstellung der kohlensauren Salze kann auch dadurch geschehen, dass die alkalischen Lösungen in Berührung mit kohlensaurem Kalk concentrirt werden.

W. Weldon <sup>1)</sup> macht Vorschläge zur Benutzung der Flusssäure in der Sodafabrikation. Uebergiesst man 2 Aeq. Natronsulfat mit 1 Aeq. Salzsäure, so entstehen bekanntlich nach *Gay-Lussac* <sup>2)</sup> 1 Aeq. Natronbisulfat und 1 Aeq. Chlornatrium. Wie der erf. gefunden, giebt Sulfat, mit Flusssäure behandelt, zu einer analogen Reaktion Veranlassung, indem sich 1 Aeq. Sulfat in Bisulfat, als andere Aequivalent in Fluornatrium sich verwandelt. Zu den Unterschieden zwischen Chlornatrium und Fluornatrium gehört nun ein für den Sodafabrikanten von grösster Wichtigkeit sich erweisender, nämlich der, dass zur Umwandlung des Chlornatriums in Aetznatron eine Reihe von Operationen und die Vermittelung einer starken Säure erforderlich ist, während Fluornatrium durch einen einzigen Process — durch blosses Kochen mit Kalk <sup>3)</sup> — in Aetznatron sich umsetzen lässt.

Auf dieses Verhalten, auf die Reaktion zwischen dem schwefelsauren Natron und der Fluorwasserstoffsäure, durch welche man ohne Zersetzung und Verlust von Schwefelsäure eine Verbindung erhält, die

1) W. Weldon, *Mechanic's Magazine* 1866 Septbr. p. 150; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 228; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 472.

2) Gmelin, *Handbuch der Chemie* 1844 Bd. II p. 100.

3) Vergl. die Arbeiten von Sauerwein und Tissier, *Jahresbericht* 1862 p. 297; 1863 p. 5, und Wagner, *Regesten der Sodafabrikation*, Leipzig 1866 p. 58 u. 59.



ebenso leicht wie das kohlen saure Natron in Aetznatron umzuwandeln ist, lässt sich ein Fabrikationsverfahren begründen, mittelst dessen man Soda darstellen kann, und zwar nicht allein ohne Verlust (wenn auch nicht gänzlich ohne die Anwendung) von Schwefelsäure, sondern auch ohne Verbrauch von anderem Material, als Kochsalz und Kohle, insofern die übrigen zur Gewinnung der Soda erforderlichen Reagentien regenerirt und continuirlich von Neuem angewendet werden. Die *erste* der vier Operationen, mittelst deren dieser Zweck leicht erreicht werden kann, besteht in der Darstellung von schwefelsaurem Natron durch doppelte Zersetzung von Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia <sup>1)</sup>, unter Zusatz von wenigstens 1 Aeq. Wasser, wobei ausser Glaubersalz die Produkte Magnesia und Chlorwasserstoffsäure sind. Die *zweite* Operation besteht in der Behandlung des auf diese Weise erhaltenen schwefelsauren Natrons mit Fluorwasserstoffsäure, wodurch Fluornatrium und zweifach-schwefelsaures Natron erzeugt wird. Die *dritte* Operation umfasst die Zersetzung des bei dem zweiten Processe erhaltenen Fluornatriums durch die bei der ersten Operation dargestellte Magnesia, wobei man Aetznatron und Fluormagnesium erhält. Die *vierte* Operation besteht in der Zersetzung des so gewonnenen Fluormagnesiums entweder mittelst des bei dem zweiten Processe erhaltenen zweifach-schwefelsauren Natrons oder mittelst des auf irgend eine Weise abgeschiedenen zweiten Schwefelsäureäquivalents des letzteren, sodass von Neuem schwefelsaure Magnesia, mit welcher die erste, und Fluorwasserstoffsäure, mit welcher die zweite Operation wiederholt wird, sich bilden. Auf diese Weise werden alle zur Umwandlung des Kochsalzes in Natron angewendeten Reagentien continuirlich reproducirt, und nur das Kochsalz nebst einer verhältnissmässig geringen Menge Brennstoff wird wirklich verbraucht.

Der zweite der erwähnten vier Processe bietet grosses wissenschaftliches wie praktisches Interesse dar, und zwar nicht allein insofern durch denselben das schwefelsaure Natron in Fluornatrium umgewandelt wird (woraus sich leicht Aetznatron darstellen lässt), ohne dass die Schwefelsäure eine Zersetzung erleidet oder verloren geht, sondern auch in der Hinsicht, dass zur Ausführung dieser Operation kein Brennmaterial erforderlich ist, indem die Reaktion zwischen Glaubersalz und Fluorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Nachdem diese beiden Substanzen in einem passend geformten Gefässe, welches aus Blei, Guttapercha, vulcanisirtem Kautschuk oder mit Paraffin getränktem Holze besteht, zusammengebracht worden sind, braucht man nur etwas stark umzurühren, um binnen wenigen Minuten die Reaktion vollständig zu bewirken. Wird dann das

1) Vergl. Wagner's Regesten etc. p. 27.

Ganze ruhig sich selbst überlassen, so scheidet sich das Fluornatrium sehr leicht in Form eines dichten Niederschlags ab, welcher nur wenig Flüssigkeit zurückhält und sich von der darüber stehenden Lösung von Bisulfat sehr leicht vollständig trennen lässt. Zu dem dritten Processe ist etwas, doch nicht viel Brennmaterial erforderlich; die Zersetzung des Fluornatriums durch Magnesia (wobei Aetznatron entsteht) ist, obgleich sie verschiedene besondere Einrichtungen und Vorsichtsmaassregeln erfordert, fast ebenso leicht auszuführen, als die Umwandlung von kohlensaurem Natron in Aetznatron durch Kalk. Der vierte Process erfordert noch weniger Brennmaterial als der dritte, indem die Zersetzung des Fluormagnesiums durch Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch vielleicht für die Zwecke der Technik nicht schnell genug vor sich geht, aber sehr rasch fortschreitet, sobald die Temperatur nur mässig erhöht wird. Die einzige von den vier Operationen, welche fast ebenso viel Brennstoff erfordert, wie die bei dem gewöhnlichen Verfahren der Sodafabrikation im Ofen auszuführenden Processe, ist die erste Operation. Dieselbe lässt sich sowohl auf dem trocknen wie auf dem nassen Wege bewerkstelligen, indem man entweder ein Gemenge der beiden Salze erhitzt oder indem man sie zusammen auflöst und die Lösung mittelst der Carré'schen<sup>1)</sup> oder der Kirk'schen<sup>2)</sup> Eismaschine auf einige Grade unter 0 (etwa  $-4^{\circ},4$  C.) abkühlt. Bei Anwendung des letztern Verfahrens lässt sich ein Verlust an Schwefelsäure etwas leichter vermeiden, als wenn die Zersetzung auf trockenem Wege bewirkt wird. Der Verf. hatte Gelegenheit, sich zu überzeugen, dass der Geldaufwand für Brennmaterial, Handarbeit und Abnutzung der Apparate etc. bei der Zersetzung der Lösung mittelst des Carré'schen Apparates nicht nur nicht grösser, sondern sogar etwas geringer ist, als derselbe Aufwand für die Zersetzung des Salzgemenges im Ofen. Soll indessen die Zersetzung des Chlornatriums mittelst schwefelsaurer Magnesia auf nassem Wege bewirkt werden, so ist noch eine weitere Operation erforderlich, nämlich das Abdampfen der Mutterlauge zur Trockne und das Erhitzen des Rückstandes, um das entstandene wasserhaltige Chlormagnesium, aus dessen Lösung die Mutterlauge hauptsächlich besteht, in Chlorwasserstoffsäure und Magnesia zu zersetzen. Dadurch wird die Anzahl der Operationen auf fünf, also auf ebenso viele erhöht, als zur Umwandlung des Kochsalzes in Aetznatron nach dem gewöhnlichen Verfahren erforderlich sind, sofern wir die Darstellung der zu dem letztern nöthigen Schwefelsäure hinzurechnen; dagegen nehmen diese fünf Operationen so viel weniger Zeit in Anspruch, als die Operationen des gewöhn-

1) Jahresbericht 1861 p. 501; 1863 p. 567.

2) Jahresbericht 1864 p. 503.

Wagner, Jahresber. XII.



lichen Verfahrens, dass durch diesen Fluorwasserstoffsäureprocess bedeutende Kochsalzmengen binnen 2—3 Stunden in Aetznatron verwandelt werden können. Demzufolge hat das neue Verfahren im Vergleiche mit der bisher gebräuchlichen Methode den Vorzug, dass es geringern Aufwand an Zeit, Arbeit und Brennmaterial erfordert, dass es weit geringere Anlagekosten verursacht, dass keine werthlosen Rückstände erzeugt werden und dass weder Schwefelsäure noch Kalk verloren geht.

Anknüpfend an das Vorstehende, erwähnt der Verf. noch eines kürzern und einfacheren Verfahrens, welches er, obgleich es bis jetzt noch nicht zu der gehörigen Vollkommenheit gediehen ist, in nicht ferner Zeit in grossem Maassstabe ausführen zu können mit Grund die Hoffnung hegt. Von allen erdenklichen Methoden der Sodafabrikation würde aller Wahrscheinlichkeit nach die einfachste diejenige sein, bei welcher das Chlornatrium durch Wasserdampf mit gleichzeitiger Erzeugung von Aetznatron und Chlorwasserstoffsäure zersetzt würde. Im Kleinen lässt sich dieser Process ganz gut ausführen; seiner Ausführung im Grossen stellen sich aber Schwierigkeiten entgegen, welche zu besiegen wir wol schwerlich hoffen dürfen. Dagegen ist die Zersetzung des Fluornatriums mittelst Dampf im Grossen nach des Verf.'s Erfahrung keineswegs mit Schwierigkeiten verbunden, welche man durch Ausdauer glücklich zu überwinden wol hoffen dürfte. In diesem Falle würde sich die Anzahl der zur Umwandlung des Kochsalzes in Aetznatron mittelst der Zwischenerzeugung von Fluornatrium nöthigen Operationen auf drei reduciren. Bei dem ersten Process werden durch die gegenseitige Einwirkung von 1 Aeq. Chlornatrium und 1 Aeq. zweifach-schwefelsaurem Natron 2 Aeq. neutrales schwefelsaures Natron dargestellt. Bei der zweiten Operation werden die 2 Aeq. Natronsulfat mit 1 Aeq. Fluorwasserstoffsäure behandelt und dadurch wird 1 Aeq. Fluornatrium erzeugt und 1 Aeq. zweifach-schwefelsaures Natron, mit welchem der erste Process wiederholt wird. Die dritte Operation besteht in der Zersetzung des bei dem zweiten Prozesse erhaltenen Fluornatriums durch Dampf, wodurch Aetznatron erzeugt und Fluorwasserstoffsäure reproducirt wird; die letztere dient zur Wiederholung der zweiten Operation. Die Fluorwasserstoffsäure, mag sie nun durch die Einwirkung von Dampf auf Fluornatrium oder durch Zersetzung des Fluormagnesiums mittelst Schwefelsäure erzeugt worden sein, muss in einem Koksthurme condensirt werden, welcher wie die zur Condensirung von Salzsäure gebräuchlichen construiert, aber mit Blei, Guttapercha oder paraffinetränktem Holze ausgefüttert ist. Wird die Fluorwasserstoffsäure mit Schwefelsäure dargestellt, so verbindet sie sich bei einer so niedrigen Temperatur, dass sie sich weit leichter condensiren lässt, als die Salzsäure in den Sodafabriken. Wird

gen zur Gewinnung der Fluorwasserstoffsäure Dampf angewendet, und beiläufig dieselben Condensationsflächen erforderlich wie bei Salzsäure. Neu ist auch des Verf.'s Beobachtung, dass Fluorium auch durch *directe* Behandlung von Chlornatrium mit Fluorwasserstoffsäure dargestellt werden kann. Versetzt man eine gesättigte Kochsalzlösung mit starker wässriger Fluorwasserstoffsäure, so wird die Flüssigkeit augenblicklich milchig und nach und nach setzt sich ein Niederschlag von Fluornatrium ab, welchem Fluorium und Fluormagnesium beigemischt sind, wenn das angewendete Salz einen Gehalt an Chlorcalcium und Chlormagnesium hatte, und gleichzeitig eine den gebildeten Fluoriden äquivalente Menge Fluorwasserstoffsäure entsteht. Auf diesem Wege wird indessen nur ein Theil des Chlornatriums in Fluorid verwandelt; ein weit vollständigeres Resultat erhält man, wenn man gasförmige Fluorwasserstoffsäure in die Kochsalzlösung leitet, wobei man aber Sorge tragen muss, das Gas erst gehörig abgekühlt wird und in einem nicht zu raschen Strom in die Salzlösung eintritt. Mit diesem Verfahren darf man bei der Beachtung noch anderer Vorsichtsmaassregeln wohl hoffen, das Chlorium vollständig in Fluornatrium verwandeln zu können.

J. Hargreaves<sup>1)</sup> (zu Appleton in Widnes, Lancashire) wendet die atmosphärische Luft zum Oxydiren von Sodasodaugen an, um das Schwefelium zu entfernen und die Anwendung des gewöhnlichen Natronsalpeters und Chlorkalkes zu vermeiden (s. oben). Er bedient sich der in Fig. 20 abgebildeten Einrichtung. A ist das Oxydationsgefäß (der Oxydator); B ist ein mit kleinen Löchern versehener Siebboden; C ist ein Rohr, durch welches Luft unten in den Siebboden geleitet wird; D ist ein kurvenförmiges ausgeschweiftes Rohr, die sogenannte „Luftröhre“, etwas enger als das Rohr C; E ist das Ausströmungsrohr eines Dampfkessels, welcher Dampf von 40 Pfd. Druck per Quadratzoll ausströmt. Das Gefäß wird ungefähr 5 Fuss hoch mit der Rohlauge gefüllt und dann wird durch das Rohr E Dampf zugelassen, welcher, mit der Luft sich mischend und dieselbe mit fortreisend, durch die Luftröhre in das

Fig. 20.



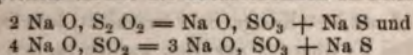
<sup>1)</sup> J. Hargreaves, Chemic. News 1866 No. 324 u. 340 p. 81 u. 265; Journ. CLXXXI p. 333; CLXXXII p. 40; Deutsche Industriezeit. p. 354; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1355.  
Vergl. Jahresbericht 1859 p. 156; 1862 p. 225 u. 233; 1863 p. 221.



Oxydirungsgefäss einströmt. Die Luft steigt durch die Lauge auf, wobei sie eine heftige Bewegung derselben hervorbringt, daher sich ihrer oxydirenden Wirkung eine grosse Fläche darbietet, während der Dampf die Lauge erwärmt und dadurch die Oxydation des Schwefelnatriums beschleunigt. Wird der Apparat, wie oben gesagt, etwa 5 Fuss hoch mit Rohlauge gefüllt, so lässt sich bei einem Dampfdrucke von 40 Pfd. per Quadratzoll die in demselben enthaltene Rohsodalauge binnen etwa  $4\frac{1}{2}$  Stunde oxydiren. Der Apparat wurde vor etwa zwei Jahren eingeführt und ist jetzt in den Sodafabriken von Süd-Lancashire und Nord-Cheshire in allgemeine Aufnahme gekommen, wogegen der bisherige kostspielige Oxydationsapparat immer mehr verdrängt wird. In einigen Fällen wurde der bisherige Apparat als altes Metall verkauft und der dafür erzielte Preis betrug mehr als die sämtlichen Kosten für die Anschaffung und Aufstellung des neuen Oxydators, welcher dasselbe leistet wie jener, während die Betriebskosten sich mit demselben als beträchtlich geringer herausstellen. In Fabriken, in denen grosse Mengen von festem Aetznatron producirt werden und wo der neue Apparat in ununterbrochenem Betriebe stand, wurde in Folge der Ersparniss der Ausgabe für Natronsalpeter bei einem vierzehntägigen Gebrauche desselben ein Nutzen erzielt, welcher seinen gesammten Anschaffungskosten gleichkam. Mit geringen Abänderungen, auf die nicht näher eingegangen zu werden braucht, da jeder Fabrikant dieselben nach seinen Bedürfnissen selbst zu treffen im Stande sein wird, lässt sich der Apparat auch zur Darstellung von krystallisirter Soda und von calcinirtem Sodalauge benutzen, wobei die Produktionskosten gleichfalls weit niedriger sich stellen als bei Befolgung der bisher üblichen Verfahrungsweisen.

Sobald die erforderliche Menge Rohlauge in den Oxydator eingelaufen ist, wird der Dampfstrahl, welchem sich atmosphärische Luft beimischt, durch die Luftröhre unter den Siebboden injicirt, und dies wird solange fortgesetzt, bis eine ausgeschöpfte Probe der Lauge mit essigsauerm Bleioxyd keinen schwarzen oder braunen Niederschlag mehr giebt. Dies ist nach 3 — 5 Stunden der Fall, was von dem grössern oder geringern Schwefelnatriumgehalte der Lauge, von dem mehr oder minder starken Dampfdrucke und von dem Zustande der Atmosphäre abhängt. Wenn man das in der Lauge schon vorhandene Aetznatron, ohne vorherige Behandlung derselben mit Aetzkalk, zu gewinnen beabsichtigt, so wird sie solange concentrirt, bis die vorhandenen Salze — kohlenaures und schwefelsaures Natron nebst Chlornatrium — in der starken Aetzlauge unlöslich werden, worauf letztere sich selbst überlassen wird und zum Erkalten ruhig stehen bleibt, sodass sich die fremdartigen Beimengungen absetzen können. Zuletzt wird die Aetznatronlauge noch weiter concentrirt, bis sie 60 — 70 Proc.

Natronhydrat enthält. Wenn man nun die Thätigkeit dieses oder irgend eines andern Apparates, bei welchem atmosphärische Luft als Oxydationsmittel benutzt wird, unterbricht, sobald die Lauge auf Schwefelnatrium keine Reaktion mehr giebt, so ist noch ein gewisses Quantum von Natronsalpeter nöthig, um das Aetznatron marktgerecht zu machen, weil der Oxydationsprocess nur so weit gegangen ist, dass das Schwefelnatrium in unterschwefligsaures und schwefligsaures Salz verwandelt wurde. Bei der hohen, zur letzten Concentration der Aetzlauge angewendeten Temperatur finden die nachstehenden Reaktionen statt:



und es ist also zur Vervollständigung der Oxydation ein Zusatz von salpetersaurem Natron erforderlich. Doch braucht man davon höchstens den vierten Theil der Quantität, welche nöthig sein würde, wenn die Lauge nicht vorher mittelst atmosphärischer Luft oxydirt worden wäre. Wird dagegen der Apparat nach dem Eintritt der bezeichneten Vorgänge noch einige Zeit in Thätigkeit erhalten, sodass das unterschwefligsaure und schwefligsaure Natron in schwefelsaures Salz verwandelt werden, so ist die noch erforderliche Menge Natronsalpeter fast verschwindend klein.

E. Kopp<sup>1)</sup> erstattet einen ausführlichen Bericht über die Fabrikation von Glaubersalz und Salzsäure in England<sup>2)</sup>. Die Glaubersalzfabrikation aus Kochsalz und Schwefelsäure von 60° B. geschieht in England in grossartigem Maassstabe. In 63 (grösseren und kleineren) Fabriken zersetzt man gegen 6000 Tonnen Kochsalz per Woche und jährlich 312,000 Tonnen (= 6,864,000 Ctr.). Die Glaubersalzproduktion beträgt mithin wöchentlich 7280 Tonnen und jährlich 378,560 Tonnen (= 7,328,320 Ctr.). Sie findet statt in 126 einfachen Sulfatöfen, von denen jeder eine Zersetzungsschale (*cuette*) und einen Calcinirraum hat, und 31 Doppelöfen, wo auf eine Schale zwei Calcinirräume kommen. Die Totalsumme der Oefen und Schalen beträgt also 157, die der Calcinirräume 188. Von letzteren sind 112 Muffelöfen, in welchen das salzsaure Gas isolirt bleibt, und 76 Flammenöfen, aus denen die Salzsäure mit den Feuergasen gemengt entweicht. Die Grössenverhältnisse der (fast durchweg gusseisernen) Zersetzungsschalen sind äusserst verschieden und folglich auch die der Oefen und Calcinirräume. Dieselben Schwankungen bemerkt man bezüglich des Gewichts des auf einmal zersetzten Kochsalzes, der Anzahl der Chargen innerhalb 24 Stunden und der Dauer der Operationen. Es kommt daher nicht selten vor, dass Fabriken weniger Schalen, aber

1) E. Kopp, Monit. scientif. 1866 p. 608, 724.

2) Jahresbericht 1857 p. 90; 1863 p. 248.



von grossen Dimensionen anwenden, und demnach in derselben Zeit ein grösseres Quantum Salz zersetzen, als andere Fabriken, die mit einer grösseren Anzahl, aber kleineren Schalen arbeiten. Bei Tennants in Glasgow z. B. werden 404 Tonnen Salz wöchentlich in 18 einfachen Muffelöfen zersetzt. Jede der 14 Schalen wird mit 300 Kilogr. Salz beschickt und jede Operation währt eine halbe Stunde. In 24 Stunden finden 16 Chargen statt und die Fabrik zersetzt in einem Tage (von 24 Stunden) 67,200 Kilogr. Salz. Bei Hutchinsons zu Widnes werden 340 Tonnen wöchentlich in 5 Flammenöfen zersetzt. Jede Schale wird mit 500 Kilogr. Salz beschickt, jede Operation dauert eine Stunde. Bei 24 Chargen per Ofen werden täglich 60,000 Kilogr. Salz zersetzt. In einer anderen Fabrik, in welcher die grössten Schalen angewendet werden, zersetzt man wöchentlich 150 Tonnen Salz in 4 einfachen Oefen, von denen 3 Muffelöfen sind. Jede der vier Schalen enthält 725 Kilogr. Salz, jede Operation dauert drei Stunden. Jeder Ofen erhält 8 Chargen und die Fabrik zersetzt täglich 23,200 Kilogr. Salz u. s. w. Was die englischen Sulfatöfen besonders auszeichnet, ist die Schnelligkeit der Arbeit, wozu besonders die Zersetzungsschale beiträgt. Meist findet man bei letzterer folgende Dimensionen: Durchmesser 3,03 Meter, Tiefe 0,05 Meter, Dicke der gusseisernen Wände 11,5—12 Centim. Der Theil der nicht mit Mauerwerk bedeckten Schale, welcher direct dem Feuer ausgesetzt ist, hat einen Durchmesser von 2,50 bis 2,65 Meter. Für die Schalen wählt man festes und zähes Gusseisen aus, welches den Säuren kräftig Widerstand leistet und dem Reissen in Folge von Temperaturänderungen nicht unterworfen ist. Der Ofen ist übrigens so gebaut, dass die letzteren möglichst wenig hervortreten. Auch während der Arbeit sucht man einer zu starken Abkühlung der Schale dadurch vorzubeugen, dass man das Salz nur im getrockneten und stark erhitzten Zustande einträgt und die Schale nie gänzlich leer vom Sulfat macht, wenn man letzteres in den Calcinirraum krückt. Eine 1—2 Centim. dicke Sulfatkruste verhindert nicht nur die plötzliche Abkühlung der Schale, sondern schützt auch die letztere vor der Einwirkung der Säure. Da die Schalen stark erhitzt sind, so ist die Entwicklung der salzsauren Gases besonders beim erstmaligen Umrühren des Gemisches von Salz und Schwefelsäure, so mächtig, dass die Masse überzusteigen droht und der Arbeiter oft genöthigt ist zur Dämpfung der Gasentwicklung 1 oder 2 Löffel voll Oel zuzusetzen. 100 Th. Salz können, wenn man der unreinen Beschaffenheit und dem Wassergehalt des Salzes Rechnung trägt, 58 Th. Chlorwasserstoff liefern, von diesem werden 70 Proc. in der Schale und 30 Proc. im Calcinirraum ausgetrieben.

Wie schon oben bemerkt, können die englischen Sulfatöfen viererlei verschiedene Einrichtungen haben, nämlich

a) eine Zersetzungsschale und einen Calcinirraum, letzterer ist

$\alpha$ ) Muffelofen oder

$\beta$ ) Flammenofen;

b) eine Zersetzungsschale und zwei Calcinirräume, letztere sind wiederum

$\alpha$ ) Muffelöfen oder

$\beta$ ) Flammenöfen.

Die erste und die vierte dieser vier Konstruktionen scheinen die rationellsten zu sein. Bildet ein Flammenofen den Calcinirraum und vollendet man die Umwandlung des Salzes in Sulfat direct durch die Flamme der Feuerung, so ist es leicht, den Calcinirraum so einzurichten, dass die Arbeit darin in derselben Zeit beendigt sei, wie in der Schale. Da das salzsaure Gas durch die Feuergase mechanisch mit fortgerissen wird und die Erhitzung des Sulfates direct geschieht, so ist es leicht, die Temperatur so weit zu steigern, dass das Bisulfat auf das noch vorhandene Kochsalz einwirkt und fast neutrales Sulfat bildet. Die Engländer sparen übrigens die Schwefelsäure nicht und wenden lieber einige Procent davon im Ueberschusse an.

Ist der Sulfatofen mit einer Muffel versehen, so dürfte es rathsam sein, auf eine Schale zwei Calcinirräume zu rechnen, da die Muffel langsamer arbeitet als der Flammenofen. Die Wärme muss durch die Backsteinschicht dringen, aus welcher die Muffel besteht, das Gewölbe erhitzt das Sulfat nur durch Strahlung; dieses Salz kommt nie in directe Berührung mit der Flamme und es ist kein bis zum Rothglühen erhitzter Gasstrom vorhanden, welcher die salzsauren Dämpfe mit fortzureissen trachtete, denn die Muffel ist eine Art Retorte, aus welcher die Gase nur in Folge des inneren Druckes oder der Aspiration durch die Condensationsapparate zu entweichen veranlasst sind. Dazu kommt noch der für den Arbeiter wichtige Umstand, dass der Flammenofen durch die Herdflamme immer hell erleuchtet ist, während die Muffel, sei sie auch noch so stark erhitzt, im Moment des Eintragens des Sulfats aus der Schale stark abgekühlt wird. Im Innern der Muffel ist es finster und der Arbeiter sieht nichts; es vergeht aber immer einige Zeit, ehe die Wände bis zum Rothglühen erhitzt sind und das Innere des Ofens hell erleuchten. Aber zum Umrühren des Sulfates, zum Zerdrücken der Klumpen, zum Erneuen der Oberfläche ist es unerlässlich, dass der Arbeiter klar sehe. Aus diesen Gründen ist es erklärlich, dass die Muffel langsamer arbeitet als der Flammenofen; mithin erscheint es rationell, wenn die Einrichtung der Art ist, dass die Schale zwei Operationen durchmacht, während jede der beiden Calcinirmuffeln, die von der Schale beschickt werden, nur eine beendigt.



Die Fabrikationskosten belaufen sich in England im Durchschnitt für 100 Kilogr. wie folgt, wobei eine gusseiserne Schale und ein Flammenofen vorausgesetzt und für die condensirte Salzsäure als nutzbar nichts in Abzug gebracht worden ist <sup>1)</sup>:

88 Kilogr. Kochsalz à 10 Frcs. die Tonne	— Frcs. 88 Cent.
88 " Schwefelsäure von 60° B. à 6 Frcs. die 100 Kilogr.	5 " 28 "
20 " Koks à 14 Frcs. die Tonne	— " 28 "
30 " Steinkohle à 7 Frcs. die Tonne	— " 21 "
Arbeitslohn	— " 40 "
Allgemeine Kosten	— " 35 "
Unterhaltung des Materials	— " 40 "
100 Kilogr. Sulfat kommen mithin auf 7 Frcs. 80 Cent.	

Die mit der Sulfatfabrikation auf das Innigste zusammenhängende Frage der Condensation der Salzsäure wird unter „Chlor und Salzsäure“ ihre Besprechung finden.

Ueber die Theorie der Sodabildung <sup>2)</sup> sind im Laufe des Jahres 1866 wieder mehrere Arbeiten erschienen, die, wenn sie gleich die so oft ventilirte Frage nicht erledigen, den Stand derselben am Ende des Jahres 1866 der Art zu bezeichnen gestatten, dass die Existenz des Calciumoxysulfures durch nichts erwiesen ist. Unter den hier zu registrirenden Beiträgen steht wol die Arbeit von J. Kolb <sup>3)</sup> (Director der chemischen Fabrik von Kuhlmann & Co. in Amiens) oben an. Bis vor einigen Jahren wurde fast allgemein angenommen, dass bei der Sodafabrikation nach der Leblanc'schen Methode Calciumoxysulfuret sich bilde. Man ging dabei von der Voraussetzung aus, dass Schwefelcalcium und kohlen saures Natron bei Gegenwart von Wasser nicht neben einander bestehen können, sondern sich zu kohlen saurem Kalk und Schwefelnatrium umsetzen, und nahm an, dass beim Auslaugen der rohen Soda das Schwefelcalcium nur deshalb dieser Zersetzung widerstehe, weil es mit Kalk zu einem Oxysulfuret verbunden sei. Diese Voraussetzung und Annahme wurde in neuerer Zeit von mehreren Chemikern, besonders von Dubrunfaut <sup>4)</sup> und Scheurer-Kestner <sup>5)</sup> und neuerdings von Pelouze <sup>6)</sup> bestritten.

1) Vergl. die Berechnungen von Chandelon, Jahresbericht 1863 p. 260.

2) Vergl. Wagner, Regesten der Sodafabrikation 1866 p. 41.

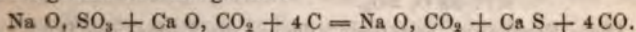
3) J. Kolb, Ann. de chim. et de phys. (4) VII p. 118; Chem. News No. 329 p. 140; 331 p. 162; 345 p. 16; 347 p. 40; 348 p. 53; Bullet. de la société chim. 1866 II p. 11; Compt. rend. LXII p. 638; Chem. Centralbl. 1866 p. 285; Polyt. Centralbl. 1866 p. 810.

4) Jahresbericht 1864 p. 177.

5) Jahresbericht 1862 p. 228; 1863 p. 234; 1864 p. 173.

6) Siehe unten.

Dubrunfault unterwarf ein Gemisch von 1 Aeq. Schwefelnatrium und 1 Aeq. kohlensaurem Kalk der Rothglühhitze und erhielt bei nachträglicher Behandlung der Masse mit Wasser nahezu 1 Aeq. kohlensaures Natron und 1 Aeq. Schwefelcalcium, welches in der Flüssigkeit unlöslich war. Bei Behandlung des Rückstandes mit einer Säure wurde die der gesammten Menge des Kalks äquivalente Menge an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erhalten, was die Gegenwart eines Oxy-sulfurets ausschloss. Dubrunfault nahm hiernach an, dass bei der Fabrikation nur deshalb ein Ueberschuss an kohlensaurem Kalk angewendet werde, um den Erfolg zu sichern, da der kohlensaure Kalk nicht chemisch in der Mischung zertheilbar sei. Diesem Ueberschuss entspreche theils kaustisches Natron, welches in der Lauge sei, theils kohlensaurer Kalk, welcher nicht gewirkt habe. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:

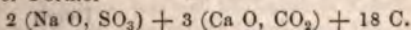


Der Verf., welcher bei seinen Versuchen im Grossen, mit einem gut eingerichteten Ofen, operirte, schmolz vergleichsweise unter denselben Umständen des Erhitzens, des Umrührens etc. zweierlei Gemische von Kreide, Glaubersalz und Kohle. Das eine dieser Gemische (A) entsprach in dem Mengenverhältniss seiner Bestandtheile der von Dumas aufgestellten Formel:  $2 (\text{Na O, SO}_3) + 3 (\text{Ca O, CO}_2) + 12 \text{ C} = 2 (\text{Ca O, CO}_2) + \text{Ca O, 2 Ca S} + 10 \text{ CO} + 3 \text{ C}$ , das andere (B) der obigen Formel von Dubrunfault. Die vergleichende Analyse der Produkte dieser Schmelzungen musste die Wahrheit hervortreten lassen. Wenn nämlich die Bildung des Oxy-sulfurets unerlässlich ist, so muss die Mischung A eine vollkommen mit Kohlensäure gesättigte Soda, die von Schwefelnatrium, geben, während die Mischung B nur Schwefelnatrium geben wird. Wenn dagegen die Bildung eines Oxy-sulfurets nicht stattfindet, sondern das Schwefelcalcium unlöslich in der alkalischen Lauge ist, so werden die Ergebnisse beider Schmelzungen im Wesentlichen gleich sein, nämlich nur durch die Art und Weise, in welcher der Ueberschuss an Kreide und Kohle in der Mischung A sich erhält, d. h. durch die Kausticität der Laugen, von einander abweichen. Das Auslaugen wurde, was sehr wichtig ist, bei beiden Schmelzen in derselben Weise, ausgeführt. Die Resultate waren folgende:

*Mischung A.*

Glaubersalz . . .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . .	116 = 103 Ca O, CO <sub>2</sub>
Steinkohle . . .	73 = 50 C,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung A.*

167,5 rohe Soda, welche 38,5 alkalimetrische Grade titrirte.

70,7 Sodasalz, welches 90

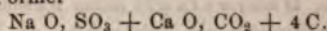


Nämlich: 52,60 Na O, CO<sub>2</sub> } = 56,9 Na O, CO<sub>2</sub>  
 8,45 Na O  
 0,15 Na S  
 0,93 Na O, SO<sub>3</sub>.

*Mischung B.*

Glaubersalz . 106 = 100 Na O, SO<sub>3</sub>  
 Kreide . . . 84 = 70,4 Ca O, CO<sub>2</sub>  
 Steinkohle . 38,4 = 35,8 C ?

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung B.*

134 rohe Soda, 47° titirend.

77,5 Sodasalz, 81° "

Nämlich: 59,51 Na O, CO<sub>2</sub> <sup>1)</sup> } = 65,3 Na O, CO<sub>2</sub>  
 3,39 Na O  
 2,16 Na S  
 6,71 Na O, SO<sub>3</sub>.

Diese Ergebnisse bestätigen offenbar die Formel von Dubrunfaut und lassen die Theorie, welche die Bildung eines Oxyulfurets annimmt, als unhaltbar erscheinen, denn beim Schmelzen der Mischung B konnten nur kohlensaures Natron und Schwefelcalcium entstehen, welche bei der Behandlung mit Wasser sich nicht zersetzen.

Die folgenden Versuche beweisen übrigens noch directer, dass das Schwefelcalcium von alkalischen Laugen nur wenig angegriffen wird. Der Verf. behandelte reines Schwefelcalcium, welches er in grossem Ueberschuss anwandte, mit Lösungen von kaustischem und kohlensaurem Natron, zuerst 48 Stunden lang in der Kälte, dann 2 Stunden lang bei Siedehitze. Er erhielt dabei folgende Resultate:

Mischung eines Ueberschusses von Ca S mit 1 Liter von	Von 100 Theilen Na O, CO <sub>2</sub> waren in Na S verwandelt	
	nach 48 Stunden in der Kälte	nach zweistündigem Kochen
Wasser, welches mit Na O, CO <sub>2</sub> gesättigt war und in 1 Liter 285 Grm. enthielt .	1,8	4,2
Wasser, welches in 1 Liter 130 Grm. Na O, CO <sub>2</sub> enthielt . . . . .	2,4	3,2
Reinem Wasser . . . . .	0,23 Ca S	0,27 Ca S
Wasser, welches in 1 Liter 42 Grm. Na O enthielt . . . . .	Spuren von Schwefelmetallen	Spuren von Schwefelmetallen
Wasser, welches in 1 Liter 167 Grm. Na O enthielt . . . . .	Desgl.	Desgl.

1) Hier wie in den übrigen Fällen wurde eine vollständige Analyse der Lauge nicht ausgeführt. Es handelt sich in dem ersten Theile dieser Ab-

Der Verf. glaubt hiernach mit Bestimmtheit folgenden Satz aufstellen zu können: Die Einwirkung der Kohle auf ein Gemenge von gleich viel Aequivalenten schwefelsauren Natrons und kohlensauren Kalks liefert kohlensaures Natron und Schwefelcalcium, welche durch Auslaugen bei gewöhnlicher Temperatur leicht von einander zu trennen sind. Was den bei dieser Wirkung der Kohle stattfindenden Vorgang anbetrifft, so ist *a priori* zu vermuthen, dass die Kohle zunächst das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium reducirt, und dies wird auch durch directe Versuche bestätigt. Die reducirende Wirkung der Kohle kann entweder unter Bildung von Kohlenoxydgas nach der Gleichung  $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 4\text{C} = \text{NaS} + 4\text{CO}$  oder unter Bildung von Kohlensäure nach der Gleichung  $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 2\text{C} = \text{NaS} + 2\text{CO}_2$  stattfinden. Unger hat bekanntlich angegeben, dass der letztere Vorgang eintritt, und der Verf. hat dies bestätigt gefunden; das von dem Gemenge beim Glühen in einer Retorte entwickelte Gas wurde nämlich von Kalilauge vollständig absorbirt.

Bei der Bildung des kohlensauren Natrons findet hiernach folgender Vorgang statt:

$\text{Na O}, \text{SO}_3 + \text{Ca O}, \text{CO}_2 + 2\text{C} = \text{Na O}, \text{CO}_2 + \text{Ca S} + 2\text{C O}_2$ ,  
nach welchem

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ Na O}, \text{SO}_3 \\ 70,4 \text{ Ca O}, \text{CO}_2 \\ 17 \text{ C} \end{array} \right\} = 74,6 \text{ Na O}, \text{CO}_2$$

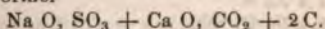
geben müssen.

Nachdem dies festgestellt war, ging der Verf. dazu über, dieses Mengenverhältniss, welches von dem von Leblanc angegebenen so sehr abweicht, durch folgende im Sodaofen ausgeführte Schmelzen zu prüfen.

*Mischung C.*

Glaubersalz	. 106	= 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide	. . . 84	= 70,4 Ca O, CO <sub>2</sub>
Kohle	. . . 20	= 17 C,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung C.*

150 rohe Soda, 26° titirend.

96 Sodasalz, 41° "

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nämlich: } 38,20 \text{ Na O}, \text{CO}_2 \\ 3,10 \text{ Na O} \\ 0,55 \text{ Na S} \\ 48,51 \text{ Na O}, \text{SO}_3. \end{array} \right\} 43,8 \text{ Na O}, \text{CO}_2$$

handlung darum, zu wissen, wie viel kohlensaures Natron, kaustisches Natron, Schwefelnatrium und unzersetzt Glaubersalz 100 Th. schwefelsaures Natron (die nach der stöchiometrischen Rechnung 74,6 kohlensaures Natron liefern) geben. Das schweflige und unterschweflige Natron wird in dem zweiten Theile der Abhandlung berücksichtigt werden.

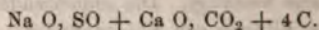


Es war also nur die Hälfte des schwefelsauren Natrons reducirt worden, was andeutete, dass die Menge der Kohle verdoppelt werden müsse. Wirklich erhielt der Verf., als er nahezu doppelt so viel Kohle anwandte, das folgende sehr befriedigende Resultat.

*Mischung D.*

Glaubersalz .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . .	84 = 70,4 Ca O, CO <sub>2</sub>
Kohle . . .	38,4 = 33,8 C,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung D.*

134 rohe Soda von 47°.

77,5 Sodalasatz von 81°.

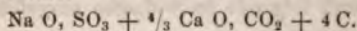
Nämlich: 59,51 Na O, CO <sub>2</sub> {	= 65,3 Na O, CO <sub>2</sub>
3,39 Na O	
2,16 Na S	
6,71 Na O, SO <sub>3</sub> .	

Der etwas reichliche Gehalt dieser Schmelze an Schwefelnatrium veranlasste den Verf., die Operation mit einem etwas grösseren Zusatz von Kreide zu wiederholen. Die Kreide wirkt nur durch Contact und ein mässiger Ueberschuss derselben kann nur nützlich sein. In der That erhielt der Verf. nun, wie nachstehende Zahlen zeigen, ein wesentlich besseres Resultat.

*Mischung E.*

Glaubersalz .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . .	101 = 94 Ca O, CO <sub>2</sub>
Steinkohle .	38,4 = 33,8 C,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung E.*

150 rohe Soda von 44°.

75,1 Sodalasatz von 88°.

Nämlich: 63,5 Na O, CO <sub>2</sub> {	= 70,1 Na O, CO <sub>2</sub>
3,8 Na O	
1,2 Na S	
6,4 Na O, SO <sub>3</sub> .	

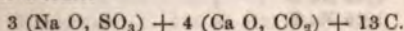
Die Nothwendigkeit, die theoretische Menge der Kohle zu verdoppeln, würde durch die Bildung von Kohlenoxydgas bei der Reduktion des schwefelsauren Natrons erklärt werden können, wenn der Verf. sich nicht überzeugt hätte, dass 100 Th. schwefelsaures Natron beim Glühen mit 17 Th. Kohle unter Entwicklung von Kohlensäure fast gänzlich in Schwefelnatrium übergehen. Es wird aber auch noch in anderer Weise Kohle verbraucht; ein Theil derselben wirkt nämlich auf den kohlensauren Kalk und bildet Kohlenoxydgas, indem der Kalk frei wird ( $\text{CaO, CO}_2 + \text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$ ). Der Verf. hat in Bezug hierauf folgenden Versuch angestellt: Zwei gleiche Retorten, von

denen die eine ein Gemisch von 1 Aeq. schwefelsaurem Natron und 2 Aeq. Kohle, die andere ein Gemisch von 1 Aeq. kohlensaurem Kalk und 1 Aeq. Kohle enthielt, wurden in demselben Ofen einer allmählig gesteigerten Hitze ausgesetzt und die entwickelten Gase aufgefangen. Es entwickelten sich fast gleichzeitig aus der einen Retorte Kohlensäure und aus der andern Kohlenoxydgas, und der Verf. konnte so sich überzeugen, dass die Kohle bei einer wenig intensiven Rothglühhitze ebensowol auf den kohlensauren Kalk wie auf das schwefelsaure Natron wirkt. Eine dritte Retorte enthielt blos Kreide; die Kohlensäure entwickelte sich daraus erst später, als lebhaftere Rothglühhitze eingetreten war. Der Verf. bewies endlich noch durch einen besonderen Versuch, dass beim Glühen einer Mischung von  $\text{NaO}, \text{SO}_3, \text{CaO}, \text{CO}_2$  und 3 C ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxydgas entwickelt wird, dass also die Kohle zugleich auf das kohlensaure Natron und auf den kohlensauren Kalk wirkt. Wenn hiernach während der Reduktion des schwefelsauren Natrons zu Schwefelnatrium zugleich der Kalk die Kohlensäure verliert, so kann man nicht annehmen, dass eine doppelte Zersetzung zwischen Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk stattfindet, weil das Schwefelnatrium nicht mehr kohlensauren, sondern nur noch freien Kalk antrifft. Dies wird auch dadurch bewiesen, dass die nicht lange genug geschmolzene Soda niemals erheblich Schwefelnatrium enthält, wie es der Fall sein müsste, wenn die Reaktion  $\text{NaS} + \text{CaO}, \text{CO}_2 = \text{NaO}, \text{CO}_2 + \text{CaS}$  nicht Zeit gehabt hätte, sich zu vollenden. Nachstehende Zahlen zeigen, wie wenig der Schwefelnatriumgehalt zweier identischer Sodamischungen, von denen die eine (F) fertig geschmolzen wurde, die andere (G) aber nicht lange genug im Ofen blieb, variirt.

*Mischung F.*

Glaubersalz . . .	106 = 100 Na O, $\text{SO}_3$
Kreide . . . . .	101 = 94 Ca O, $\text{CO}_2$
Kohle . . . . .	53 = 44 C,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung F.*

162 rohe Soda von  $42^\circ$ .

73,8 Sodasalz von  $88^\circ$ .

Nämlich: 64,20 Na O, $\text{CO}_2$	{ = 72,2 Na O, $\text{CO}_2$
4,72 Na O	
1,12 Na S	
2,06 Na O, $\text{SO}_3$ .	

*Mischung G.* Dasselbe Mengenverhältniss.

*Resultate der Mischung G.* (nicht lange genug geglühte Soda).

170 rohe Soda von  $32^\circ$ .

82 Sodasalz von  $70^\circ$ .



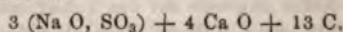
Nämlich:  $48,60 \text{ Na O, CO}_2$  } =  $54,2 \text{ Na O, CO}_2$   
            $3,26 \text{ Na O}$   
            $0,85 \text{ Na S}$   
            $25,41 \text{ Na O, SO}_3$ .

Wenn die Kohlensäure der Kreide gar nicht zur Bildung des kohlensauren Natrons beiträgt, so muss man, wenn man statt der Kreide eine entsprechende Menge Kalk anwendet, dasselbe Resultat erhalten. Dies bestätigte sich, als der Verf. in der Mischung F die Kreide durch gebrannten Kalk (H) oder durch gelöschten Kalk (I) ersetzte.

*Mischung H.*

Glaubersalz . . . 106 = 100 Na O, SO<sub>2</sub>  
 Gebrannter Kalk . . . 66 = 62 Ca O  
 Kohle . . . . . 53 = 44 C,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung H.*

148 rohe Soda von 43°.

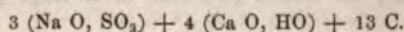
72,2 Sodasalz von 88°.

Nämlich:  $60,90 \text{ Na O, CO}_2$  } =  $67,6 \text{ Na O, CO}_2$   
            $3,73 \text{ Na O}$   
            $1,47 \text{ Na S}$   
            $8,15 \text{ Na O, SO}_3$ .

*Mischung I.*

Glaubersalz . . . 106 = 100 Na O, SO<sub>3</sub>  
 Gelöschter Kalk . . . 74 = 69 Ca O, HO  
 Kohle . . . . . 53 = 44 C,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung I.*

141 rohe Soda von 46°.

72,8 Sodasalz von 89°.

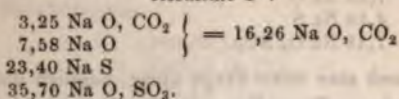
Nämlich:  $61,10 \text{ Na O, CO}_2$  } =  $68,6 \text{ Na O, CO}_2$   
            $4,44 \text{ Na O}$   
            $1,69 \text{ Na S}$   
            $4,30 \text{ Na O, SO}_3$ .

Man sieht hieraus, dass man eine Soda von ziemlich gleicher Beschaffenheit erhält, mag man Kreide oder Kalk anwenden. Zur Bildung des kohlensauren Natrons muss nach Vorstehendem entweder die Kohlensäure dienen, welche bei der Reduktion des schwefelsauren Natrons entsteht, oder es muss Kohlensäure aus der Feuerluft dazu verwendet werden. Wenn die bei der Reduktion des schwefelsauren Natrons entstandene Kohlensäure dazu ausreichend ist, so muss man, mag man Kreide oder Kalk anwenden, in einem verschlossenen Gefäss dieselben Resultate erhalten, wie im Sodaofen. Der Verf. glühte daher

Die Gemenge F und I in bedeckten Tiegeln und erhielt dabei folgende Resultate (F<sup>1</sup>, I<sup>1</sup>):

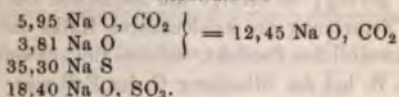
*Mischung F (im Tiegel geglüht).*

*Resultate F<sup>1</sup>.*



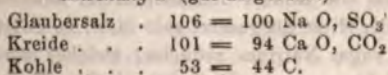
*Mischung I (im Tiegel geglüht).*

*Resultate I<sup>1</sup>.*



Diese Ergebnisse beweisen, dass die Wirkung der in der Masse selbst entwickelten Kohlensäure nur gering ist. Es erklärt sich hieraus, warum die Bereitung von Soda im Kleinen in Tiegeln nicht gelingt. Der Verf. hat sie oft versucht, dabei aber stets ein Produkt erhalten, welches sehr viel Schwefelnatrium enthielt. Wenn er aber das Glühen einer Röhre von feuerfester Thonmasse, durch welche während der Operation Kohlensäure geleitet wurde, bewirkte, so erhielt er aus denselben Mischungen, welche im Tiegel so schlechte Resultate gaben, ausgezeichnet gute Produkte. Zur Bildung des kohlen-sauren Natrons ent also zum Theil die Kohlensäure, welche bei der Reduktion des schwefelsauren Natrons entsteht, hauptsächlich aber die Kohlensäure der Feuerluft. Zur Bildung der Soda ist hiernach offenbar ein energisches Umrühren erforderlich, damit jedes Theilchen der Masse mit Kohlensäure in Berührung komme. Die Wichtigkeit des Umrührens giebt sich aus den folgenden zwei Versuchen, die nur dadurch sich voneinander unterscheiden, dass bei dem einen derselben wenig umgerührt wurde.

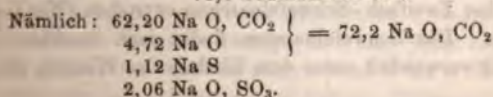
*Mischung F (gut umgerührt).*



*Resultate dieser Mischung.*

162,2 rohe Soda von 42°.

73,8 Sodasalz von 88°.



*Mischung F (wenig umgerührt).*

*Dasselbe Mengenverhältniss.*



*Resultate dieser Mischung.*

160 rohe Soda von 42°.

82 Sodasalz von 82°.

Nämlich:  $51,20 \text{ Na O, CO}_2$  } = 63,4 Na O, CO<sub>2</sub>  
           7,15 Na O  
           4,58 Na S  
           7,48 Na O, SO<sub>3</sub>.

Es bleibt noch eine letzte Frage übrig, nämlich die Frage bezüglich der Temperatur. Diese Frage ist für die Sodafabrikation ebenso wichtig, wie die Frage bezüglich der Mengenverhältnisse der Materialien. Ist die Hitze zu gering, so erfolgt die Reduktion des schwefelsauren Natrons und die Zersetzung des kohlensauren Kalks unvollständig und man erhält ein zerreibliches Produkt, welches viel schwefelsaures Natron enthält, wie es z. B. bei der Mischung G der Fall war. Ist die Hitze dagegen zu stark, oder lässt man, was auf dasselbe hinaus kommt, die Masse, nachdem die Reaktion beendet ist, noch ferner in der hohen Temperatur des Ofens, so erhält man eine Soda, welche viel Schwefelnatrium und kaustisches Natron enthält.

*Mischung F (zu stark erhitzt).*

Glaubersalz . . 106 = 100 Na O, SO<sub>3</sub>  
 Kreide . . . 101 = 94 Ca O, CO<sub>2</sub>  
 Kohle . . . 53 = 44 C.

*Resultate dieser Mischung (sogenannte verbrannte Soda<sup>1)</sup>).*

138 rohe Soda von 48°.

72,4 Sodasalz von 90°.

Nämlich:  $50,1 \text{ Na O, CO}_2$  } = 68,3 Na O, CO<sub>2</sub>  
           10,6 Na O  
           7,5 Na S  
           0,2 Na O, SO<sub>3</sub>.

Der Verf. hat bezüglich der Vorgänge, welche bei zu langer Erhitzung der Sodamischung eintreten, Folgendes beobachtet: Wenn man, nachdem das kohlensaure Natron entstanden ist, die Masse mit einem Ueberschuss von Kohle, den man immer anwendet, noch ferner der Einwirkung der Hitze ausgesetzt sein lässt, so entsteht wasserfreies Natron (es wird sogar Natrium reducirt, welches verdampft) und es entwickelt sich Kohlenoxydgas ( $\text{NaO, CO}_2 + \text{C} = \text{NaO} + 2\text{CO}$ ). Entzieht man die Masse nicht sofort dieser neuen Reaktion, so zersetzt das entstandene Natron das Schwefelcalcium, so dass Kalk, Schwefelnatrium und selbst Zweifach-Schwefelnatrium entstehen ( $\text{NaO} + \text{CaS} = \text{NaS} + \text{CaO}$ ). Das Schwefelnatrium findet man nachher in der Länge; der Kalk verwandelt unter dem Einfluss des Wassers eine ent-

1) Man erkennt die verbrannte Soda an ihrer ziegelrothen Farbe, welche an feuchter Luft rasch in Grün übergeht.

sprechende Menge kohlensaures Natron in kaustisches Natron, welches ebenfalls in der Lauge gefunden wird.

Der Verf. theilt hier folgende Tabelle mit, welche das Fortschreiten dieser Reaktionen bei Zunahme der Temperatur deutlich zeigt. Eine Mischung von

100 Na O,  $\text{SO}_3$ ,  
100 Ca O,  $\text{CO}_2$   
55 C,

während einer Stunde einer allmähig von 900 auf circa 1170° steigenden Hitze ausgesetzt, gab folgende Resultate:

	1.	2.	3. Silberschmolz	4.	5.	6. Kupfer wurde weich
Na O, $\text{CO}_2$	10,0	14,2	25,8	14,0	7,0	0,2
Na O	0,5	0,7	1,9	7,0	7,0	8,3
Na S	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Na $\text{S}_2$	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Na O, $\text{S}_2$ O <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,4	0,6	0,9	1,6
Na O, $\text{SO}_3$	26,6	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6

Die Versuche des Verf.'s haben bestätigt, dass ein Hitzeegrad, welcher dem Schmelzpunkte des Silbers nahe liegt, für das Gelingen der Operation am günstigsten ist. Man muss die Masse im Allgemeinen zwischen dem Schmelzpunkt der Bronze und demjenigen des Silbers halten.

Jeder Praktiker weiss, dass die Operation beendet ist, wenn aus der teigigen, fast flüssigen Masse immer mehr gefärbte Flammen hervorschiessen. Man hat diese Entwicklung eines brennbaren Gases (welches nichts anderes als Kohlenoxydgas ist) der Zersetzung der Kreide durch die Kohle zugeschrieben. Der Verf. hält diese Ansicht aber für nicht richtig, einmal, weil, wie man sich leicht überzeugen kann, indem man etwas vor der Entwicklung der Flammen eine Probe aus dem Ofen nimmt und untersucht, das kohlensaure Natron zu diesem Zeitpunkt schon fast gänzlich gebildet ist, und dann, weil diese Gasentwicklung ebenso lebhaft eintritt, wenn man statt der Kreide Kalk anwendet. Die Flammen scheinen ihm vielmehr von der Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Natron herzurühren. Man erhält auch ganz dieselbe Erscheinung, wenn man ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Natron der gleichen Temperatur aussetzt.

Der Verf. hat bisher reine Materialien vorausgesetzt; die Stoffe, über welche die Industrie verfügt, sind aber nicht rein. Das Glaubersalz der Fabriken enthält im Allgemeinen 3 bis 6 Proc. fremde Stoffe, besonders zweifach-schwefelsaures Natron, Chlornatrium und schwefelsaures Eisen. Bei der innigen Mischung der Stoffe, welche man vor deren Einführung in den Ofen vornimmt, verwandelt das zweifach-



schwefelsaure Natron einen Theil des Kalkes in schwefelsauren Kalk, welcher im Ofen durch die Kohle zu Schwefelcalcium reducirt wird. Das Chlornatrium verhält sich als indifferente Substanz; man findet es fast gänzlich in der Sodalaugé wieder, und es scheint sich nur dann zu verflüchtigen, wenn die Soda verbrannt, d. h. zu stark erhitzt wird. Das schwefelsaure Eisen wird zunächst durch die Hitze des Ofens in Eisenoxyd verwandelt; dieses geht dann in Schwefeleisen über, welches die Hauptursache der Färbung der Sodalaugen und des Sodasalzes ist. Die Kreide enthält wechselnde Mengen hygroskopisches Wasser, worauf man beim Abwägen derselben Rücksicht nehmen muss. Sie enthält auch Eisenoxyd, welches wie dasjenige des Glaubersalzes wirkt, sowie Kieselsäure und Thonerde, welche man in Verbindung mit Natron in der Sodalaugé wieder findet. Die Kohle hat der Verf., auch abgesehen von ihrer thonigen, kalkigen oder eisenhaltigen Asche, auf welche man Rücksicht nehmen muss, zum Gegenstand eines besonderen Studiums gemacht, wobei es sich um die Frage handelte, ob die Kohle blos durch ihren Kohlenstoff wirkt oder ob sie als ein Ganzes reducirend wirkender Stoffe sich verhält. Wenn sie wie blosser Kohlenstoff wirkt, so wird man nur den Koks, welchen sie beim Erhitzen für sich liefern würde, selbstverständlich nach Abzug der Asche, in Rechnung bringen dürfen. Wenn dagegen die Kohlenwasserstoffe auch eine Rolle spielen, so wird die Menge der anzuwendenden Kohle von ihrem Reduktionsvermögen abhängen, welches der Verf. jedesmal durch eine Probe mit Bleioxyd bestimmt hat. Bei der Reduktion von Bleioxyd durch Kohle liefert bekanntlich 1 Grm. Kohlenstoff ein 34 Grm. schweres Bleikorn. Das Gewicht eines Kohlenwasserstoffs, welcher 34 Grm. Blei liefert, ist demnach als Reduktionsmittel 1 Grm. Kohlenstoff äquivalent. 0,33 Grm. Wasserstoff entsprechen also 1 Grm. Kohlenstoff.

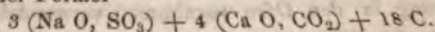
Der Verf. schmolz zwei Sodamischungen, welche blos durch ihren Gehalt an Kohle von einander abwichen. Bei der ersten derselben (J) ist vorausgesetzt, dass die Kohle nur durch ihren Kohlenstoff, bei der zweiten (M), dass sie durch ihre alle reducirenden Elemente (welche der Verf. in Kohlenstoff-Aequivalenten ausgedrückt hat) wirke. Trotz der Verschiedenheit des Kohlezusatzes gaben beide Mischungen fast gleiche Resultate. Der Ueberschuss an Kohle in der Mischung J entsprach nur ein etwas grösserer Gehalt an kaustischem Natron in der betreffenden Soda.

#### Mischung J

(die Kohle als nur durch ihren Kohlenstoff wirkend angenommen).

Glaubersalz . . .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . . . .	101 = 94 Ca O, CO <sub>2</sub>
Kohle . . . . .	75,5 = 50,7 reinem Kohlenstoff,

entsprechend der Formel



*Resultate der Mischung J.*

169,4 rohe Soda von 39°.

73,4 Sodasalz von 90°.

Nämlich:  $62,2 \text{ Na O, CO}_2$  }  
            $4,6 \text{ Na O}$  } =  $70,1 \text{ Na O, CO}_2$   
            $0,8 \text{ Na S}$   
            $1,27 \text{ Na O, SO}_3$ .

*Mischung M*

(die Kohle als durch alle ihre reducirenden Elemente wirkend angenommen).

Glaubersalz . . . . . 106 =  $100 \text{ Na O, SO}_3$   
 Kreide . . . . . 101 =  $94 \text{ Ca O, CO}_2$   
 Fette Steinkohle . . . . . 60,5,  
 deren reducirende Elemente =  $50,7 \text{ C}$ .

*Resultate der Mischung M.*

161,9 rohe Soda von 41°.

75,5 Sodasalz von 89°.

Nämlich:  $64,5 \text{ Na O, CO}_2$  }  
            $3,85 \text{ Na O}$  } =  $71,0 \text{ Na O, SO}_3$   
            $1,48 \text{ Na S}$   
            $1,28 \text{ Na O, SO}_3$ .

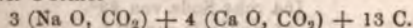
Diese Vergleichung der Resultate ist, obschon sie erst hier mitgetheilt wird, allen Versuchen vorausgegangen, und bei allen bisher erwähnten Mischungen ist die Kohle immer als durch die Gesammtheit ihrer reducirenden Elemente wirkend angenommen. Die den Mischungen zuzusetzenden Mengen von Kohle wurden immer durch Proben mit Bleioxyd bestimmt.

In den Sodafabriken hört man zuweilen die Ansicht aussprechen, dass es nicht gleichgiltig sei, welche Art von Kohle man anwendet. Der Verf. hat gefunden, dass darauf sehr wenig ankommt, denn er erhielt, wie die folgenden Versuche zeigen, als erstatt Steinkohle Koks, Holzkohle, Sägespäne, Pech oder Torf anwendete, ziemlich dieselben Resultate. Wichtig ist aber, nicht eisenhaltige Steinkohlen zu verwenden.

*Mischung N (mit Koks).*

Glaubersalz . . . 106 =  $100 \text{ Na O, SO}_3$   
 Kreide . . . . . 101 =  $94 \text{ Ca O, CO}_2$   
 Koks . . . . . 57,2 =  $44 \text{ C}$ ,

entsprechend der Formel

*Resultate der Mischung N.*

163 rohe Soda von 36°.

73,5 Sodasalz von 83°.

Nämlich:  $60,80 \text{ Na O, CO}_2$  }  
            $4,80 \text{ Na O}$  } =  $69,0 \text{ Na O, CO}_2$   
            $0,81 \text{ Na S}$   
            $4,65 \text{ Na O, SO}_3$ .



*Mischung O (mit Holzkohle).*

Glaubersalz . . .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . .	101 = 94 Ca O, CO <sub>2</sub>
Holzkohle . . .	70 = 44 C.

*Resultate der Mischung O.*

165 rohe Soda von 40°.

78 Sodasalz von 84°.

Nämlich: 64,6 Na O, CO <sub>2</sub>	{	= 71,8 Na O, CO <sub>2</sub>
4,2 Na O		
0,0 Na S		
2,7 Na O, SO <sub>3</sub> .		

*Mischung P (mit Sägespänen).*

Glaubersalz . . .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . .	101 = 94 Ca O, CO <sub>2</sub>
Sägespäne . . .	301 = 44 C.

*Resultate der Mischung P.*

159 rohe Soda (nicht, wie gewöhnlich, dunkelgrau, sondern fast weiss von 38°.

80 Sodasalz von 76°.

Nämlich: 56,9 Na O, CO <sub>2</sub>	{	= 65,5 Na O, CO <sub>2</sub>
5,1 Na O		
0,3 Na S		
12,0 Na O, SO <sub>3</sub> .		

*Mischung Q (mit Kohlentheerpech).*

Glaubersalz . . . . .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . . . .	101 = 94 Ca O, CO <sub>2</sub>
Kohlentheerpech (Brai gras)	56 = 44 C.

*Resultate der Mischung Q.*

158 rohe Soda (ebenfalls fast weiss) von 40°.

78 Sodasalz von 81°.

Nämlich: 60,6 Na O, CO <sub>2</sub>	{	= 69,7 Na O, CO <sub>2</sub>
5,3 Na O		
0,3 Na S		
8,9 Na O, SO <sub>3</sub> .		

*Mischung R (mit Torf).*

Glaubersalz . . .	106 = 100 Na O, SO <sub>3</sub>
Kreide . . .	101 = 94 Ca O, CO <sub>2</sub>
Torf . . .	166 = 44 C.

*Resultate der Mischung R.*

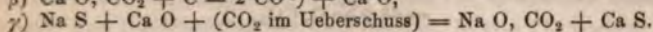
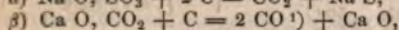
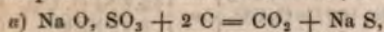
164 rohe Soda von 39°.

75 Sodasalz von 85°.

Nämlich: 58,7 Na O, CO <sub>2</sub>	{	= 67,6 Na O, CO <sub>2</sub>
5,2 Na O		
0,9 Na S		
6,6 Na O, SO <sub>3</sub> .		

Die Menge der Kohle oder kohlenhaltigen Substanz, welche anzuwenden hat, hängt demnach nur von deren Reduktionsvermögen

Der Verf. resumirt zuletzt die Ergebnisse seiner Arbeit folgendermassen: Wenn man ein Gemenge von 1 Aeq. schwefelsaurem Natron, 1 Aeq. kohlensaurem Kalk und 3 Aeq. Kohlenstoff einer starken Hitze und einer Atmosphäre von Kohlensäure aussetzt, so treten folgende Reaktionen ein:



Die Bildung des kohlensauren Natrons erfolgt durch diese drei, so zu sagen gleichzeitig stattfindenden Reaktionen. Die theoretischen Mengen: 100 Glaubersalz, 70,4 kohlensaurer Kalk und 25,5 Kohle müssen nach der Rechnung 74,6 NaO, CO<sub>2</sub> geben. In Wirklichkeit geben sie nur ungefähr 62 NaO, CO<sub>2</sub> in Form theils von kohlensaurem, theils von ätzendem Natron, sei es, dass ein Theil der Kohle von der den Ofen durchströmenden Luft verbrannt oder von der Kohlensäure der Feuerluft unter Bildung von Kohlenoxydgas aufgenommen wird, oder dass die drei Stoffe nicht innig genug mit einander gemengt waren, oder dass in dem Ofen nicht die angemessene Temperatur stattfindet. Dieser unvollkommene Erfolg äussert sich immer auf zweierlei Art: 1) Durch mehr oder weniger erhebliche Mengen von nicht zersetztem schwefelsauren Natron, was davon herrührt, dass die Menge der Kohle nicht ausreichend oder dass die Temperatur nicht hoch genug war; 2) durch die Gegenwart von Schwefelnatrium, wenn es an Kreide gefehlt hat oder die Hitze zu sehr gesteigert worden ist. Man findet sich natürlich veranlasst, den Zusatz von Kreide und Kohle zu vergrössern, um durch einen kleinen Ueberschuss dieser Stoffe die vollständige Umwandlung des schwefelsauren Natrons zu sichern. Den Zusatz von Kreide und Kohle darf man zwar nicht beliebig vergrössern, sondern man muss in dieser Hinsicht eine gewisse Grenze innehalten; diese Grenze ist aber, wie die Aehnlichkeit der folgenden Resultate zeigt, ziemlich elastisch.

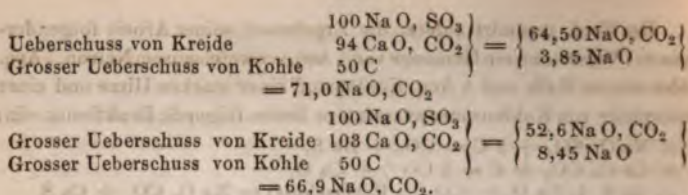
$$\begin{array}{l} \text{Kleiner Ueberschuss von Kohle} \quad \left. \begin{array}{l} 100 \text{ Na O, SO}_3 \\ 70 \text{ Ca O, CO}_2 \\ 34 \text{ C} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 59,50 \text{ Na O, CO}_2 \\ 3,39 \text{ Na O} \end{array} \right\} \\ \quad \quad \quad = 65,2 \text{ Na O, CO}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ueberschuss von Kreide} \quad \left. \begin{array}{l} 100 \text{ Na O, SO}_3 \\ 94 \text{ Ca O, CO}_2 \\ 34 \text{ C} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 63,5 \text{ Na O, CO}_2 \\ 3,8 \text{ Na O} \end{array} \right\} \\ \text{Kleiner Ueberschuss von Kohle} \quad \quad \quad = 70,0 \text{ Na O, CO}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ueberschuss von Kreide} \quad \left. \begin{array}{l} 100 \text{ Na O, SO}_3 \\ 94 \text{ Ca O, CO}_2 \\ 44 \text{ C} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 64,20 \text{ Na O, CO}_2 \\ 4,72 \text{ Na O} \end{array} \right\} \\ \text{Ueberschuss von Kohle} \quad \quad \quad = 72,2 \text{ Na O, CO}_2 \end{array}$$

1) Dieses Kohlenoxydgas wird durch die Luft, welche den Ofen durchströmt, verbrannt, und diese Verbrennung trägt dazu bei, die Temperatur zu erhöhen.





Die Frage in Betreff des Ueberschusses von Kreide und Kohle ist folglich schwer allgemein zu behandeln. Sie muss dem Urtheil jedes Fabrikanten überlassen bleiben und ihre Entscheidung wird von der Gestalt seines Sodaofens, der Art des Rührens und anderen durch die Praxis gebotenen Umständen abhängig sein.

Hat J. Kolb in der vorstehenden Arbeit gezeigt, dass die Rohsoda wesentlich aus kohlen saurem Natron und einem Gemisch von Kalk und Schwefelcalcium in wechselnden Verhältnissen besteht, so betrachtet der Verf. <sup>1)</sup> in einer zweiten Abhandlung  $\alpha$ ) die Einwirkung der Luft auf die Rohsoda während des Zerfallens <sup>2)</sup> und  $\beta$ ) die Wirkung des Wassers beim Auslaugen der Rohsoda. Es ist eine bekannte Sache, dass die Rohsodabrocken während des Erkal tens einen entschieden Ammoniakgeruch aushauchen. Dieses Factum, wenngleich für den Fabrikanten ohne Bedeutung, verdient gleichwol eine Erklärung. Die Ammoniakentwicklung rührt davon her, dass das Cyannatrium, welches an der Oberfläche der Klumpen sich befindet, oxydirt und durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Kleine Mengen von Cyannatrium sind immer in der rohen Soda vorhanden, und man kann dessen Gegenwart leicht in den Laugen nachweisen. Es entsteht aus der in der angewendeten Kohle enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz, indem diese beim Glühen im Sodaofen auf das entstandene kohlen saure Natron einwirkt. Auch durch Einwirkung des Stickstoffs der Feuerluft auf das glühende Ge menge von kohlen saurem Natron und Kohle kann Cyannatrium ent stehen. Die erstere Bildungsweise scheint aber hauptsächlich statt zu finden, wie aus folgendem Versuch hervorgeht. Nachdem der Verf. gefunden hatte, dass die Ammoniakentwicklung sehr stark war, als fette, d. h. sehr stickstoffreiche Steinkohle zur Sodamischung verwendet wurde, ersetzte er dieselbe bei einer folgenden Schmelze durch voll ständig ausgeglühten Koks, welcher keine stickstoffhaltige Substanz mehr enthielt. Das Produkt dieser Schmelze entwickelte keinen Am moniakgeruch und die daraus gewonnene Lange war frei von Cyan natrium.

1) J. Kolb, Annal. de chim. et de phys. 1866 Juin p. 135; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1205.

2) Vergl. J. Pelouze, Jahresbericht 1859 p. 155.

Der Verf. untersuchte ferner, was vor sich geht, wenn die Rohsoda eine gewisse Zeit lang der Luft ausgesetzt bleibt, und betrachtete dabei die Wirkung der drei wirksamen Bestandtheile derselben, des Sauerstoffs, der Kohlensäure und des Wasserdampfes, jede für sich. Alle folgenden Versuche wurden mit einer eigens mit grösster Sorgfalt bereiteten Rohsoda ausgeführt, welche frisch, d. h. aus dem Ofen genommen und bei Abschluss der Luft erkaltet, in 100 Th. bestand aus:

Na O, CO <sub>2</sub> . . . . .	44,79
Na O, SO <sub>3</sub> . . . . .	0,92
Na Cl . . . . .	1,85
Na O, Si O <sub>2</sub> . . . . .	1,52
Na O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,44
Ca S . . . . .	29,96
Ca O . . . . .	9,68
Ca O, CO <sub>2</sub> . . . . .	5,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,21
Kohle . . . . .	1,20
Spuren von Schwefelnatrium, Bisulfuret und Cyannatrium, Verlust und nicht bestimmte Stoffe . . . . .	1,51

100 Grm. dieser Soda wurden mit 1 Liter Wasser von 15° behandelt und 24 Stunden lang damit in Berührung gelassen. Die filtrirte Flüssigkeit ergab:

Na O, CO <sub>2</sub> . . . . .	38,56
Na O . . . . .	3,30
Na S . . . . .	0,25
Na O, SO <sub>3</sub> . . . . .	0,92

100 Grm. derselben Soda, im zerriebenen Zustande einen Monat lang an vollkommen trockener und von Kohlensäure befreiter Luft ausgebreitet, nahmen dabei um 0,40 Grm. an Gewicht zu. Diese Probe wurde sodann unter denselben Umständen wie die vorerwähnte mit Wasser behandelt; die Lösung enthielt:

Na O, CO <sub>2</sub> . . . . .	34,70
Na O . . . . .	5,70
Na S . . . . .	0,25

Eine andere, ebenfalls 100 Grm. betragende Probe der Soda wurde einen Monat lang in einem bis 100°C. erwärmten Raum einem Strom trockener Luft ausgesetzt und nahm dabei um 0,31 Grm. an Gewicht zu. Dann in gleicher Weise wie die vorigen Proben mit Wasser behandelt, ergab sie in der Lösung:

Na O, CO <sub>2</sub> . . . . .	34,60
Na O . . . . .	5,70
Na S . . . . .	0,30

100 Grm. der Soda wurden vier Stunden lang an der Luft ge-  
glüht und nahmen dabei um 8,6 Grm. an Gewicht zu. Nach der  
wie früher ausgeführten Behandlung mit Wasser erhielt man in der  
Lösung:



Na O, CO <sub>2</sub> . . .	19,00
Na O . . . . .	5,10
Na S . . . . .	0,30
Na O, SO <sub>3</sub> . . .	24,30

Die Luft wirkt hiernach, wie auch Pelouze gefunden hat, in der Hitze offenbar in der Weise auf die rohe Soda, dass das Schwefelcalcium in schwefelsauren Kalk übergeht. Dieser wird bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser durch das kohlensaure Natron unter Bildung von schwefelsaurem Natron versetzt. Die so an der Luft geglühte Soda sieht bräunlich weiss aus, was davon herrührt, dass die Kohle verbrannte und somit nur die von dem vorhandenen Eisenoxyd herrührende Färbung übrig blieb.

Um die Einwirkung der Kohlensäure auf die rohe Soda kennen zu lernen, breitete der Verf. 100 Grm. derselben im zerriebenen Zustande in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure aus. Nachdem sie unter öfterer Erneuerung der Oberfläche einen Monat lang darin verweilt hatte, zeigte sie keine Veränderung des Gewichts und ergab bei der Analyse:

Na O, CO <sub>2</sub> . . .	36,80
Na O . . . . .	4,45
Na S . . . . .	0,38

Die trockene Kohlensäure hatte hiernach auf den Kalk und das Schwefelcalcium keine Wirkung ausgeübt. Hierüber erstaunt, leitete der Verf. trockene Kohlensäure über wasserfreien Kalk und überzeugte sich, dass dabei keine Absorption und keine Gewichtsveränderung eintrat. Wenn aber die Kohlensäure oder der Kalk nur im Geringsten Feuchtigkeit enthält, so findet sogleich Absorption statt und mit der Zeit geht der Kalk vollständig in kohlensauren Kalk über. Der Verf. setzte dieselbe Soda einer feuchten Kohlensäureatmosphäre aus. Es zeigte sich sogleich eine ziemlich lebhaft Absorption und nach Verlauf einiger Tage ergab sich jedes Mal, wenn die Kohlensäureatmosphäre erneuert wurde, dass das ausgetretene Gas Schwefelwasserstoff enthielt. Nach einem Monat hatten die angewendeten 100 Grm. Soda um 32 Grm. an Gewicht zugenommen. Die Lauge, welche diese Soda lieferte, hatte eine citronengelbe Farbe und enthielt:

Na O, CO <sub>2</sub> . . .	32,50
Na O . . . . .	0,00
Na S . . . . .	6,05
Na S <sub>2</sub> . . . . .	4,12

Die feuchte Kohlensäure hat offenbar zuerst den Kalk in kohlensauren Kalk verwandelt, was die Abwesenheit von Aetznatron erklärt. Dann hat sie unter Mitwirkung der Feuchtigkeit das Schwefelcalcium in kohlensauren Kalk und Schwefelwasserstoff zersetzt. Ein Theil des letzteren entwich gasförmig, ein anderer Theil aber verband sich mit

noch nicht zersetztem Schwefelcalcium und bildete damit Calciumsulfhydrat ( $\text{CaS}, \text{HS}$ ), welches beim Auslaugen zur Bildung von Zweifach-Schwefelnatrium Veranlassung gab.

100 Grm. derselben Soda wurden endlich einen Monat lang bei  $15^{\circ} \text{C}$ . einer Atmosphäre von mit Feuchtigkeit gesättigter, aber von Kohlensäure befreiter Luft ausgesetzt. Die Probe vergrößerte ihr Volumen und wog zuletzt 157,40 Grm. Die Analyse ergab:

Na O, $\text{CO}_2$	. .	28,70
Na O	. . . .	6,92
Na S	. . . .	0,30
Na O, $\text{SO}_3$	. .	6,27
Na O, $\text{S}_2 \text{O}_2$	. .	Spuren.

Die Gegenwart des schwefelsauren Natrons deutet an, dass hier eine Oxydation stattgefunden hat. Der Vorgang dabei war derselbe, wie beim Glühen der Soda an der Luft. Schwefelnatrium und Schwefelcalcium oxydiren sich nämlich, wie der Verf. gefunden hat, zwar beide bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, aber in verschiedener Weise. Beim Schwefelnatrium erfolgt die Oxydation rasch, aber unvollständig; sie bleibt bei der Bildung von unterschwefligsaurem Natron stehen, welches unter den gewöhnlichen Umständen sich nicht weiter verändert. Das Schwefelcalcium oxydirt sich weit langsamer, und wenn dabei unterschwefligsaures Salz entsteht, so geschieht es nur vorübergehend, indem dasselbe in schwefelsaures Salz übergeht. Bei Gegenwart von Wasser zersetzt sich dieses mit dem kohlensauren Natron unter Bildung von schwefelsaurem Natron. Die Oxydation an der Luft ist die Ursache der Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron in der Rohsoda; im Sodaofen kann dasselbe natürlich nicht entstehen, da es durch die Hitze desselben sogleich zersetzt werden würde. Der Verf. hat deshalb in dem ersten Theil seiner Abhandlung das unterschwefligsaure Natron nicht berücksichtigt, da die Sodaproben, welche er analysirte, nicht an der Luft verweilt hatten. Nach Vorstehendem ist es nicht auffallend, dass gut bereitete, d. h. nicht merklich Schwefelnatrium enthaltende Rohsoda selbst nach langem Aussetzen an feuchte Luft nur Spuren von unterschwefligsaurem Natron enthält, während man in verbrannter Rohsoda, d. h. solcher, die reich an Schwefelnatrium ist, bis 2 oder 3 Proc. dieses Salzes findet. Die Verringerung des Titre der Rohsoda beim Aussetzen an die Luft rührt noch von einer andern Ursache, nämlich der Gegenwart von Eisen, her. Die Rohsoda kann von diesem Metall, welches aus der Kreide, der Kohle und dem Glaubersalz herrührt, bis 3 Proc. enthalten. In der wasserfreien Rohsoda befindet es sich als Oxyd und nicht als Schwefelverbindung, denn Schwefeleisen zersetzt sich mit Kalk bei Glühhitze zu Eisenoxyd und Schwefelcalcium. So lange die Soda vor Feuchtigkeit geschützt ist, erleidet das Eisen-



oxyd keine Veränderung; wenn aber Wasser dazu kommt, geht das Eisenoxyd in Hydrat über, und dieses zersetzt sich dann mit dem Schwefelcalcium zu Schwefeleisen und Kalk. Das feuchte Schwefeleisen oxydirt sich an der Luft, wobei zunächst schwefelsaures Eisenoxydul, dann basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$ ) entsteht. Dieses wird sogleich durch den Kalk zersetzt, indem wieder Eisenoxyd frei wird, oder es zersetzt sich mit Schwefelcalcium und bildet wieder Schwefeleisen. Das Eisenoxyd oder das Schwefeleisen spielen wieder dieselbe Rolle wie früher, und es kann so durch eine geringe Menge Eisenoxyd an feuchter Luft eine grosse Menge Schwefelcalcium in schwefelsauren Kalk verwandelt werden. Diese Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs durch das Eisenoxyd ist so wirksam, dass der Verf., als er ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelcalcium und Eisenoxydhydrat mit Wasser befeuchtet und in einer Schale ausgebreitet hatte, eine Woche lang diesem Gemenge jeden Tag eine neue Portion Schwefelcalcium hinzufügen und am folgenden Tage dessen Umwandlung in schwefelsauren Kalk constatiren konnte. Er hätte diesen Versuch beliebig lange fortsetzen können, wenn die Vertheilung des Eisenoxyds zwischen einer immer grösser werdenden Masse nicht die Wirkung gehabt hätte, die Reaktionen immer mehr zu verlangsamen.

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche fasst der Verf. folgendermaassen zusammen. Das Aussetzen der Rohsoda an vollkommen trockene Luft ändert, wie lange es auch anhält, deren Beschaffenheit nicht merklich; es kann dieselbe, wenn sie verbrannt ist, d. h. Schwefelnatrium enthält, bis zu einem gewissen Grade nur verbessern, indem das Schwefelnatrium in unterschwefligsaures Natron übergeht. Bei  $100^\circ$  scheint trockne Luft ebenfalls ohne Wirkung auf die Rohsoda zu sein; aber in dem Maasse, als die Temperatur noch höher steigt, und besonders wenn sie Glühhitze erreicht, verwandelt das Schwefelcalcium sich in schwefelsauren Kalk, welcher den Titre der Soda verringert, indem er beim Auslaugen sich mit kohlensaurem Natron unter Bildung von schwefelsaurem Natron zersetzt. Wie Pelouze<sup>1)</sup> gefunden hat, beginnt diese Verringerung des Titre schon zwischen  $200$  und  $300^\circ$  merklich zu werden. Man begreift hiernach, wie wichtig es für den Fabrikanten ist, die Abkühlung der Soda nach dem Herausnehmen aus dem Ofen zu beschleunigen und diese Abkühlung bei Abschluss der Luft in dicht verschlossenen Wagen stattfinden zu lassen. Beim Aussetzen der Rohsoda an die feuchte Luft geht der Kalk zunächst in Hydrat über; indem er dabei an Volum zunimmt, bringt er Risse in dem Sodaklumpen hervor, welcher dann in

1) Jahresbericht 1859 p. 155.

eine gewisse Anzahl von Stücken zerfällt. Das Kalkhydrat geht langsam in kohlen sauren Kalk über, woraus eine Verringerung des Gehaltes der Lauge an Aetznatron entspringt. Zugleich oxydirt sich das Schwefelnatrium (dessen Gegenwart immer durch rothe Flecken angezeigt wird) und geht in unterschwefligsaures Natron über. Wenn dies die einzigen Reaktionen wären, so würde das Aussetzen an die feuchte Luft günstig wirken; aber dieser günstige Einfluss wird durch die Oxydation des Schwefelcalciums aufgewogen. Dieses geht an der Luft direct in kohlen sauren Kalk über, besonders aber durch die unerschöpfliche Vermittelung des Eisenoxyds. Die feuchte Luft kann somit, ebenso wie trockne Luft, nur bei unverbrannter Soda günstig wirken. Wenn sie auch mit der Zeit die Kausticität einer gut bereiteten Soda vermindert, so geschieht dies doch nur zum Nachtheil ihres Alkaligehaltes, den sie zugleich und ebenso rasch verringert. Die Einwirkung der Luft darf daher im Allgemeinen nur so lange dauern, als nöthig ist, damit der Kalk zum Theil in Hydrat übergehe. Dadurch wird nämlich die Zertheilung der Rohsoda, welche bei deren Härte immer schwieriger ist, wesentlich erleichtert. Die auf das Zerfallen (*délitage*) derselben zu verwendende Zeit kann je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und dem Gehalt der Soda an freiem Kalk von drei bis sechs Tagen variiren. Selten dürfte ein längeres Aussetzen an der Luft ohne Nachtheil sein.

Bevor der Verf. die Wirkung des Wassers auf die Rohsoda betrachtet, macht er noch folgende Bemerkungen über die Form, in welcher einige Körper darin enthalten sind. Was zunächst das Aetznatron anbetrifft, so haben Kynaston<sup>1)</sup> und Scheurer-Kestner<sup>2)</sup> gezeigt, dass dasselbe nicht in der Rohsoda enthalten ist und dass seine Gegenwart in den Laugen nur von der bei der Behandlung mit Wasser stattfindenden Einwirkung des Kalkes auf das kohlen saure Natron herrührt. Der Verf. ist um so mehr derselben Ansicht, als er, indem er eine und dieselbe Rohsoda mit Wasser behandelte, dabei aber die Menge desselben, die Temperatur und die Dauer der Behandlung variiren liess, die verschiedensten Mengen von Aetznatron erhielt. Dasselbe gilt bis zu einem gewissen Grade auch von dem Schwefelnatrium. Es können in einer gut bereiteten Soda zufällig Spuren von Schwefelnatrium oder Zweifach-Schwefelnatrium vorkommen, aber im Allgemeinen kann die Menge des Schwefelnatriums, welches man in der Lauge findet, noch weit mehr variiren, als die des Aetznatrons, und hängt nur von der Art und Weise des Auslaugens ab. Gewöhnlich ist es Einfach-Schwefelnatrium, was man in der Lauge findet,

1) Jahresbericht 1863 p. 236.

2) Jahresbericht 1862 p. 228; 1863 p. 234; 1864 p. 173.



denn wenn Mehrfach-Schwefelnatrium entstände, so würde das zugleich vorhandene Aetznatron es wieder in Monosulfuret verwandeln. Das Eisen ist, wie schon erwähnt, als Eisenoxyd in der Rohsoda enthalten; erst bei der Einwirkung von Wasser verwandelt es sich in Schwefeleisen. Letzteres bildet mit dem Schwefelnatrium eine von E. Kopp<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung. Der Verf. wird später den Einfluss dieser Verbindung auf die Beschaffenheit und das Ansehen des Sodasalzes betrachten. Hier macht er nur noch auf den Unterschied zwischen der Analyse einer wasserfreien und derjenigen einer ausgelaugten Rohsoda aufmerksam. Erstere hat, wie bei der auf Seite 151 mitgetheilten Analyse geschehen ist, die Bestandtheile so anzugeben, wie sie vor der Einwirkung des Wassers vorhanden sind. In ihr dürfen nur Kalk und Eisenoxyd (nicht Aetznatron und Schwefeleisen) aufgeführt sein, und wenn sie Schwefelnatrium angiebt, so darf dies nur solches sein, welches durch Alkohol aus der Rohsoda ausgezogen ist. Die Analyse der ausgelaugten Soda (d. h. der Lauge und des Rückstandes) muss dagegen das Aetznatron, das Schwefelnatrium und den Kalk, welche alle drei ihrer Menge nach je nach der Art und Weise des Auslaugens variiren, angeben, und auch auf das Schwefeleisen, den kohlensauren Kalk etc., welche ebenfalls der Einwirkung des Wassers ihre Entstehung verdanken, Rücksicht nehmen. (Die analytischen Methoden beabsichtigt der Verf. in einem *dritten Theil* seiner Abhandlung zu besprechen.)

Um die *Wirkung des Wassers auf die Rohsoda* zu erforschen, behandelte der Verf. vier Proben derselben — immer von der Soda, deren Zusammensetzung auf Seite 151 angegeben ist —, jede 100 Grm. wiegend, mit verschiedenen Mengen (350, 500, 1000 und 2000 Kubikcent.) Wasser während verschiedener Zeiten (6 Stunden, 24 Stunden, eine Woche) und bei verschiedenen Temperaturen (15, 40 und 60°). Die Resultate, welche er dabei erhielt, sind in den folgenden Tabellen enthalten.

#### 1. Einfluss der Menge des Wassers.

100 Grm. Rohsoda		in 350 Kubikcent. Wasser	in 500 Kubikcent. Wasser	in 1000 Kubikcent. Wasser	in 2000 Kubikcent. Wasser
6 Stunden lang bei 15° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	„	38,51	40,19	38,21
	Na O	„	3,32	2,34	3,32
	Na S	„	0,20	0,25	0,20

1) Jahresbericht 1856 p. 62 (vergl. A. Stromeyer, Jahresbericht 1858 p. 102).

100 Grm. Rohsoda		in 350 Kubikcent. Wasser	in 500 Kubikcent. Wasser	in 1000 Kubikcent. Wasser	in 2000 Kubikcent. Wasser
6 Stunden lang bei 40°	Na O, CO <sub>2</sub>	34,70	37,36	35,92	36,10
	Na O	5,70	3,94	4,40	4,67
	Na S	Spuren	0,25	0,45	0,50
6 Stunden lang bei 60°	Na O, CO <sub>2</sub>	31,40	31,49	34,20	37,91
	Na O	7,80	6,78	5,40	3,34
	Na S	0,30	0,65	0,75	0,60
24 Stunden lang bei 15°	Na O, CO <sub>2</sub>	31,50	38,58	38,56	37,62
	Na O	7,60	3,29	3,30	3,84
	Na S	0,30	0,25	0,25	0,35
24 Stunden lang bei 40°	Na O, CO <sub>2</sub>	25,80	35,36	34,23	34,68
	Na O	9,50	5,05	6,04	5,94
	Na S	2,20	0,40	0,75	0,53
24 Stunden lang bei 60°	Na O, CO <sub>2</sub>	26,40	26,80	31,10	33,10
	Na O	7,20	6,71	6,62	6,15
	Na S	3,70	4,70	2,00	1,00
eine Woche lang bei 15°	Na O, CO <sub>2</sub>	25,80	37,02	35,18	34,50
	Na O	7,60	4,23	4,97	5,28
	Na S	Spuren	0,25	0,30	0,51
eine Woche lang bei 40°	Na O, CO <sub>2</sub>	26,40	34,21	31,40	31,50
	Na O	7,20	5,67	6,30	6,31
	Na S	3,70	0,40	0,80	1,48
eine Woche lang bei 60°	Na O, CO <sub>2</sub>	26,40	25,50	23,20	19,50
	Na O	7,20	6,62	6,00	6,31
	Na S	3,70	5,90	7,80	10,21

Aus der Vergleichung dieser Zahlen ergeben sich folgende That-  
sachen. Die Menge des Wassers hat keinen sehr merklichen Einfluss  
auf die Kausticität, aber diese nimmt mit der Dauer der Digestion  
ebenso wie mit der Erhöhung der Temperatur zu. Die Menge des  
Schwefelnatriums nimmt mit der Menge des Wassers und besonders  
mit der Dauer der Digestion und der Erhöhung der Temperatur zu.  
Die Verringerung des kohlensauren Natrons fällt nicht nur mit der  
Bildung des Aetznatrons zusammen, sondern steht auch zur Aenderung  
der Menge des Schwefelnatriums in Verhältniss. Daraus scheint hervor-  
zugehen, dass letzteres nicht auf Kosten des kohlensauren, sondern  
auf Kosten des Aetznatrons entsteht. Die Menge des Schwefelnatriums  
und des Aetznatrons scheinen in der That nicht zu einander in Be-  
ziehung zu stehen. Das vorerwähnte Ergebniss bezüglich der Kausticität  
hat nichts Ueberraschendes, denn die Menge des Wassers war bei den  
obigen Versuchen überall gross genug, um den Austausch der Kohlen-  
säure zu gestatten, und längere Dauer der Digestion und Erhöhung  
der Temperatur konnten diesen Austausch nur befördern.



## II. Einfluss der Dauer der Digestion.

100 Grm. Rohsoda		6 Stunden lang	24 Stunden lang	eine Woche lang
in 350 Kubikcent. Wasser bei 15° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	"	34,70	31,50
	Na O	"	5,70	7,60
	Na S	"	Spuren	Spuren
in 350 Kubikcent. Wasser bei 40° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	"	31,40	25,80
	Na O	"	7,80	9,50
	Na S	"	0,15	2,20
in 350 Kubikcent. Wasser bei 60° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	"	31,50	26,40
	Na O	"	7,60	7,20
	Na S	"	0,30	3,70
in 500 Kubikcent. Wasser bei 15° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	38,51	38,58	37,02
	Na O	3,32	3,29	4,23
	Na S	0,20	0,25	0,25
in 500 Kubikcent. Wasser bei 40° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	37,36	35,36	34,21
	Na O	3,94	5,05	5,67
	Na S	0,25	0,40	0,40
in 500 Kubikcent. Wasser bei 60° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	31,49	26,80	25,50
	Na O	6,78	6,71	6,62
	Na S	0,65	4,70	5,90
in 1000 Kubikcent. Wasser bei 15° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	40,19	38,56	35,18
	Na O	2,34	3,30	4,97
	Na S	0,25	0,25	0,30
in 1000 Kubikcent. Wasser bei 40° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	35,92	34,23	31,40
	Na O	4,40	6,04	6,30
	Na S	0,45	0,75	0,80
in 1000 Kubikcent. Wasser bei 60° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	34,20	31,10	23,20
	Na O	5,40	6,62	6,00
	Na S	0,75	2,00	7,80
in 2000 Kubikcent. Wasser bei 15° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	38,21	37,62	34,50
	Na O	3,32	3,84	5,28
	Na S	0,20	0,35	0,51
in 2000 Kubikcent. Wasser bei 40° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	36,10	34,68	31,50
	Na O	4,67	5,94	6,31
	Na S	0,50	0,53	1,48
in 2000 Kubikcent. Wasser bei 60° . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	37,91	33,10	19,50
	Na O	3,34	6,15	6,31
	Na S	0,60	1,00	10,21

Die Ergebnisse, welche auf die Schwefelung der Lauge sich beziehen, sind überraschender, und der Verf. hält sich bei der Erörterung ihrer Ursachen länger auf. Um sich von den gefundenen Zahlen Rechenschaft zu geben, untersuchte er die Wirkung des Wassers auf reines Schwefelcalcium, zuerst allein und dann in Gegenwart von kohlensaurem Natron, Natron und Kalk, theils für sich, theils vereinigt.

Das Schwefelcalcium ist in Wasser sehr wenig löslich<sup>1)</sup>. 1 Liter Wasser löste bei den Versuchen des Verf. in 48 Stunden auf:

bei 10° . . . . .	0,15 Grm. Ca S
" 18° . . . . .	0,23 " "
" 40° . . . . .	0,30 " "
" 60° . . . . .	0,48 " "
" 90° . . . . .	0,33 " "
nach zweistündigem Kochen	0,27 " "

Die Gegenwart von Chlornatrium scheint die Löslichkeit des Schwefelcalciums zu verringern. Ein Zusatz von 5 Grm. Chlornatrium zu jedem Liter Wasser ergab nämlich nach 24 Stunden:

bei 10°	0,07 Grm. Ca S
" 40°	0,18 " "
" 60°	0,42 " "

### III. Einfluss der Temperaturerhöhung.

100 Grm. Rohsoda		bei 15°	bei 40°	bei 60°
in 350 Kubikcent. Wasser 24 Stunden lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	34,70	31,40	31,70
	Na O	5,70	7,80	7,60
	Na S	Spuren	0,15	0,30
in 350 Kubikcent. Wasser eine Woche lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	31,50	25,80	26,40
	Na O	7,60	9,50	7,20
	Na S	Spuren	2,20	3,70
in 500 Kubikcent. Wasser 6 Stunden lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	38,51	37,36	31,49
	Na O	3,29	3,94	6,78
	Na S	0,25	0,25	0,65
in 500 Kubikcent. Wasser 24 Stunden lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	38,58	35,36	26,80
	Na O	3,29	5,05	6,71
	Na S	0,25	0,40	4,70
in 500 Kubikcent. Wasser eine Woche lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	37,02	34,21	25,50
	Na O	4,23	5,67	6,62
	Na S	0,25	0,40	5,90
in 1000 Kubikcent. Wasser 6 Stunden lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	40,19	35,92	34,20
	Na O	2,34	4,40	5,40
	Na S	0,25	0,45	0,75
in 1000 Kubikcent. Wasser 24 Stunden lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	38,56	34,23	31,10
	Na O	3,30	6,04	6,62
	Na S	0,25	0,75	2,00
in 1000 Kubikcent. Wasser eine Woche lang . . . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	32,18	31,40	23,20
	Na O	4,97	6,30	6,00
	Na S	0,30	0,80	7,80

1) Vergl. Gossage, Jahresbericht 1863 p. 243, und Scheurer-Kestner, Jahresbericht 1864 p. 173; vergl. ferner die Arbeit von Pelouze über die Sulfide und Sulphhydrate des Calciums und Magnesiums *Compt. rend. LXII p. 108*; *Bullet. de la société chim.* 1866 V p. 117; *Chemie. News* 1866 No. 329 p. 140; *Journ. f. prakt. Chemie* XCVII p. 482.



100 Grm. Rohsoda		bei 15°	bei 40°	bei 60°
in 2000 Kubikcent. Wasser 6 Stunden lang . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	38,21	36,10	37,91
	Na O	3,32	4,67	3,34
	Na S	0,20	0,50	0,60
in 2000 Kubikcent. Wasser 24 Stunden lang . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	37,62	34,68	33,10
	Na O	3,84	5,94	6,13
	Na S	0,35	0,53	1,00
in 2000 Kubikcent. Wasser eine Woche lang . . .	Na O, CO <sub>2</sub>	34,50	31,50	19,50
	Na O	5,28	6,31	6,31
	Na S	0,51	1,48	10,21

Dies könnte bis zu einem gewissen Grade erklären, warum die chlornatriumhaltigen Sorten der Rohsoda im Allgemeinen weniger geschwefelte Sodasalze geben als die anderen. Das schwefelsaure Natron scheint die entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen. Ein Zusatz von 5 Grm. NaO, SO<sub>3</sub> auf jedes Liter Wasser ergab nämlich nach 48 Stunden:

bei 10°	0,18 Grm. CaS
" 40°	0,43 " "
" 60°	0,92 " "

Die Wirkung des Kalks auf die Löslichkeit des Schwefelcalciums ist ziemlich undeutlich. 1 Liter Kalkwasser löste in 48 Stunden auf:

bei 10°	0,14 Grm. CaS
" 60°	0,18 " "

während 1 Liter Kalkmilch in derselben Zeit auflöste:

bei 10°	0,18 Grm. CaS
" 60°	0,55 " "

Alle diese Lösungen beruhen in Wirklichkeit auf einer Umwandlung des Schwefelcalciums in Calciumsulfhydrat und Kalkhydrat ( $2\text{CaS} + 2\text{HO}$  geben  $\text{CaS}$ ,  $\text{HS}$  und  $\text{CaO}$ ,  $\text{HO}$ ). Diese Umwandlung erfolgt langsam, denn die Menge des aufgelösten Schwefels wächst mit der Dauer der Behandlung. Wasser enthält nach zweistündigem Kochen mit Schwefelcalcium nur sehr wenig Schwefel aufgelöst, dagegen eine grosse Menge, wenn man das Kochen eine oder zwei Stunden lang fortgesetzt hat. Eine Lösung von Aetznatron, die in einem Liter 3,15 Grm. desselben enthielt, nahm bei 10°, ebenso wie bei Siedehitze, aus Schwefelcalcium nur Spuren von Schwefel auf. Dasselbe Resultat wurde erhalten bei Anwendung von Lösungen, die per Liter 16,7, 42 oder 79 Grm. Natron enthielten. Aber wenn man die Mischung von Schwefelcalcium mit diesen Lösungen 48 Stunden lang Temperaturen, die von 40 bis 60 oder 100° variiren, aussetzt, so findet man, dass die Reaktion  $\text{CaS} + \text{NaO} = \text{CaO} + \text{NaS}$  nach und nach und um so vollständiger zu Stande gekommen ist, je concentrirter die Flüssigkeit war. Wenn man umgekehrt eine Mischung von Schwefelnatrium in

wässriger Lösung mit Kalk behandelt, indem man dabei die Concentration und die Temperatur variiren lässt, so findet man immer das Schwefelnatrium und den Kalk unverändert wieder. Daraus folgt, dass der Kalk auf das Schwefelcalcium, wenn dasselbe einmal entstanden ist, keine Wirkung hat. Er hat aber, wie sich sogleich zeigen wird, einen sehr erheblichen Einfluss auf die Zersetzung, welche zwischen dem kohlensauren Natron und dem Schwefelcalcium eintreten kann.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Versuche des Verf.'s über die Löslichkeit des Schwefelcalciums in den Lösungen von kohlensaurem Natron, oder, richtiger ausgedrückt, über die Wechselsersetzung, welche zwischen diesen beiden Körpern eintritt, und über den Einfluss, welchen die Temperatur, die Dauer der Einwirkung, die

Gemisch eines Ueberschusses von CaS mit 1 Liter	Procente des NaO, CO <sub>2</sub> , umgewandelt in NaS		
	nach 6 Stunden bei 15°	nach 48 Stunden bei 15°	nach 48 Stunden bei 60°
Wasser, enthaltend per Liter 17 Grm. NaO, CO <sub>2</sub> } vorher zusammen 10 " CaS } geglüht	10,2	25,8	39,1
Wasser, enthaltend per Liter 17 Grm. NaO, CO <sub>2</sub> } einfach gemischt 10 " CaS }	10,6	25,1	39,9
Derselben Flüssigkeit mit Zusatz von 3 Grm. NaO . . . . .	3,4	8,3	32,2
Wasser, per Liter 37 Grm. NaO, CO <sub>2</sub> enthaltend . . . . .	4,75	21,5	32,5
Derselben Flüssigkeit, mit Zusatz von 5 Grm. CaO . . . . .	1,19	9,2	22,4
Wasser, per Liter 80 Grm. NaO, CO <sub>2</sub> enthaltend . . . . .	1,25	6,1	17,0
Derselben Flüssigkeit, mit Zusatz von 5 Grm. NaO . . . . .	0,68	1,1	11,2
5 " CaO . . . . .	0,71	1,3	14,0
Wasser, per Liter 130 Grm. NaO, CO <sub>2</sub> enthaltend . . . . .	0,51	2,4	3,2
Derselben Flüssigkeit, mit Zusatz von 10 Grm. CaO . . . . .	Spuren	0,9	3,1
Wasser, per Liter 285 Grm. NaO, CO <sub>2</sub> enthaltend . . . . .	0,20	1,8	4,8
Derselben Flüssigkeit, nach zweistündi- gem Kochen . . . . .	"	"	4,2
Derselben Flüssigkeit, mit Zusatz von 10 Grm. CaO . . . . .	Spuren	0,9	3,1
10 " NaO . . . . .	Spuren	1,1	3,4



Menge des Wassers und die Gegenwart von Kalk oder Aetznatron auf dieselbe ausüben. Aus der Vergleichung dieser und der vorhergehenden Zahlen ergibt sich Folgendes: Die in Menge des Wasser aufgelösten oder zersetzten Schwefelcalciums ist sehr gering, wächst aber mit der Dauer der Behandlung und der Temperatur. Der Kalk hat keinen merklichen Einfluss auf diese Löslichkeit, aber das Aetznatron setzt ihr entschieden ein Hinderniss entgegen, besonders bei gewöhnlicher Temperatur. Was das kohlensaure Natron betrifft, so ist die Concentration der Lösungen ein mächtiges Hinderniss für die Reaction  $\text{NaO}, \text{CO}_2 + \text{CaS} = \text{NaS} + \text{CaO}, \text{CO}_2$ . In der That nimmt diese Zersetzung, welche bei sehr verdünnten Flüssigkeiten sehr hervortretend ist, bei einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron bis zum Unmerklichwerden ab. Sie nimmt dagegen mit der Dauer der Behandlung und der Erhöhung der Temperatur zu. Die Gegenwart von Aetznatron in geringer Menge ist der Wirkung des kohlensauren Natrons auf das Schwefelcalcium hinderlich. Der Kalk bringt dieselbe Wirkung hervor, wahrscheinlich nur deshalb, weil er aus dem kohlensauren Natron Aetznatron erzeugt.

Indem der Verf. diesen zweiten Theil seiner Arbeit schliesst, fügt er noch folgende Bemerkungen hinzu: Im ersten Theile wurden die Bedingungen für die möglichst vollständige Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures Natron erörtert; diese Umwandlung bildet aber nur die Hälfte der zu lösenden Aufgabe. Nachdem das kohlensaure Natron erzeugt ist, muss es von den Stoffen, welche es begleiten, getrennt werden. So leicht diese Aufgabe sein würde, wenn diese Stoffe wirkungslos wären, so viel Sorgfalt ist erforderlich, um das nützliche Produkt vor dem Angriff seines mit der Feuchtigkeit vereinigten Rückstandes zu schützen. Der Verf. hat früher über den selten nützlichen, fast immer nachtheiligen Einfluss der in unserem Klima gewöhnlich ziemlich feuchten Luft das Nöthige bemerkt; er resumirt jetzt noch die Versuche, welche er über die Lauge angestellt hat. Die Zusammensetzung gelaugter Soda variirt in Bezug auf das kohlensaure Natron, das Schwefelnatrium, das Aetznatron etc. je nach den drei Umständen: der Concentration der Flüssigkeit, der Dauer der Digestion und der Temperatur, bei welcher dieselbe stattgefunden hat.

Alle diese Umstände gestatten die Ueberführung eines Theiles des kohlensauren Natrons durch einen Theil des Kalkes in Aetznatron. Die Concentration und die Gegenwart von etwas Aetznatron widersetzen sich der Wechselersetzung zwischen dem Schwefelcalcium und dem kohlensauren Natron, wogegen dieselbe durch eine lange Digestion und höhere Temperatur begünstigt wird. Der Fabrikant muss also die Rohsoda rasch auslaugen, dabei möglichst wenig Wasser anwenden

und die Temperatur möglichst niedrig halten, niemals aber Wärme anwenden. Es würde ein wesentlicher Fortschritt sein, wenn man einen Apparat erfände, mittelst dessen man die Rohsoda in der Kälte in einigen Stunden (und nicht, wie bei den jetzt angewendeten Apparaten, in einigen Tagen) auslaugen könnte, und bei welchem man nur so wenig Wasser anzuwenden brauchte, dass man sofort ganz concentrirte Laugen erhielte. Diese würden dann fast frei von Schwefelnatrium sein.

Der Verf. macht noch auf die Uebereinstimmung aufmerksam, welche zwischen diesen Schlüssen, die aus mit künstlichen Gemischen von Kalk, Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron angestellten Versuchen abgeleitet sind, und den Resultaten, welche die fabrikmässige Verarbeitung der Rohsoda liefert, stattfindet; sie bildet noch einen Beweis mehr gegen die Theorie von dem Calciumoxysulfuret. Wenn man übrigens die früher mitgetheilte Analyse der Rohsoda, welche zu den Behandlungen mit Wasser gedient hat, wieder vornimmt und sie mit der Analyse derselben Soda im ausgelaugten Zustande — nämlich 100 Grm. bei 15° eine Woche lang mit 350 Kubikcent. Wasser behandelt — vergleicht, so gelangt man, wie die folgende Zusammenstellung der beiden Analysen zeigt, gleichfalls zu Resultaten, welche keiner bekannten bestimmten Verbindung von Kalk und Schwefelcalcium entsprechen.

100 Grm. Rohsoda			
	wasserfrei	bei 15° eine Woche lang mit 350 Kubikcent. Wasser behandelt.	
Na O, CO <sub>2</sub>	44,79	31,50	} 44,40 Na O, CO <sub>2</sub>
Na O	0,00	7,60	
Na S	Spuren	Spuren	
Na O, SO <sub>3</sub>	0,92	0,92	
Na Cl	1,85	1,85	
Na O, Si O <sub>2</sub>	1,52	1,52	
Na O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,44	1,44	
Ca S	29,96	28,88	} unmögliches Oxysulfuret
Ca O	9,68	3,68	
Ca O, CO <sub>2</sub>	5,92	18,22	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	0,00	
Fe S	0,00	1,33	
Kohle	1,20	1,20	

Dies ist also eine Soda, welche in der Lauge nur Spuren von Schwefelnatrium giebt, und deren Zusammensetzung die Annahme irgend eines Oxysulfurets nicht (!) zulässt. Das Oxysulfuret CaO, 2CaS enthält nämlich 28, das Oxysulfuret CaO, 3CaS 20 Proc. Kalk; wenn man aber die oben aufgeführten 28,88 CaS und 3,68 CaO vereinigt, so erhält man ein Gemisch, welches nur 9 Proc. Kalk enthält. Der



Verf. hebt zuletzt nochmals die Unbeständigkeit der Rohsoda hervor. Kaum erhalten, erleidet sie, sei es an der feuchten Luft oder in der Wärme oder im Wasser, mehr oder weniger schnell eine Veränderung, bei welcher die Stoffe, die zu ihrer Erzeugung gedient haben, oder die bei ihrer Bildung vorübergehend entstanden, sich wieder zu bilden streben. Es reicht also bei weitem nicht aus, eine Soda, die reich an Alkali ist, darzustellen, sondern es ist ebenso wichtig, sie zu rechter Zeit und in geeigneter Weise auszulaugen, um ihren Titre nicht zu beeinträchtigen.

Th. Petersen<sup>1)</sup> untersuchte einen ihm von Hallwachs übergebenen Sodarückstand. Derselbe war hellgelblichgrün, nicht feucht und von schwach alkalischer Reaktion; mit Salzsäure übergossen entwickelte sich daraus viel schweflige Säure und wenig Schwefelwasserstoff. Der wässrige Auszug gab mit Zinksulfat einen geringen Niederschlag von Schwefelzink, der sich in Salzsäure ohne Trübung löste — es war mithin kein Calciumpolysulfuret da. Die vom Schwefelzink und Zinkcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit reagierte mit Silbersolution stark auf schweflige und unterschweflige Säure. Beim Kochen der Substanz unter Luftabschluss entwickelte die Substanz etwas Kohlensäure, woraus der Verf. die Abwesenheit von Aetzkalk deducirt. Die Analyse des nicht getrockneten, aber möglichst gut gemischten Materials gab folgendes Ergebniss:

Wasser . . . . .	10,780
Schwefel, Calcium und Sauerstoff 32,811	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">Schwefel</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">10,140</div> </div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">Calcium</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">12,785</div> </div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">Sauerstoff</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">9,886</div> </div> </div>
Kohlensaurer Kalk . . . . .	36,884
Kohlensaure Magnesia . . . . .	1,742
Kohlensaures Natron . . . . .	0,568
Natron, gebundenes . . . . .	0,404
Chlornatrium . . . . .	0,035
Eisenoxyd . . . . .	1,337
Thonerde . . . . .	0,970
Kieselsäure, lösliche . . . . .	2,302
Sand nebst etwas Thon . . . . .	6,294
Kohle . . . . .	5,873
	100,000

Die 32,811 Proc. Schwefelcalciumverbindungen vertheilen sich auf Schwefelcalcium (8,441 Proc.), schwefligsauren Kalk (19,113 Proc.; worin 10,2 Proc. schweflige Säure, gefunden 9,95; bei der Auslaugung mit kohlensaurem Natron ging wol ein kleiner Theil durch Oxydation für die Titration verloren), unterschwefligsauren Kalk

1) Th. Petersen, Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde VII. (Vom Verf. unterm 23. Nov. 1866 als Separatabdruck mitgetheilt.)

(1,524 Proc.) und schwefelsauren Kalk (3,733 Proc.). Bei Annahme der wasserhaltigen Salze ergeben sich folgende Annäherungswerthe für die Zusammensetzung des Sodarückstandes:

Schwefelcalcium (CaS) . . . . .	8,441
Schwefligsaurer Kalk ( $\text{CaO}, \text{SO}_2, 2 \text{HO}$ ) . . .	24,180
Unterschwefligsaurer Kalk ( $\text{CaO}, \text{S}_2 \text{O}_2, 6 \text{HO}$ ) . . .	2,607
Schwefelsaurer Kalk ( $\text{CaO}, \text{SO}_3, 2 \text{HO}$ ) . . .	4,721
Kohlensaurer Kalk . . . . .	36,884
Kohlensaure Magnesia <sup>1)</sup> . . . . .	1,742
Kohlensaures Natron . . . . .	0,568
Chlornatrium . . . . .	0,035
Thonerde-Natron-Silicat <sup>2)</sup> . . . . .	3,676
Eisenoxyd . . . . .	1,337
Sand . . . . .	6,294
Wasser . . . . .	3,642
Kohle . . . . .	5,873
	<hr/> 100,000

Der vorliegende Sodagyps ist offenbar das Produkt einer langsamen Oxydation des übrigen gut ausgelaugten Sodarückstandes. Bei rascher Oxydation wird bekanntlich viel Calciumpolysulfuret gebildet und ein solches Produkt in den Sodafabriken zur Wiedergewinnung von Schwefel benutzt. Die Kalksalze der schwefligen Säure, unterschwefligen Säure und Schwefelsäure binden viel Wasser, daher der hohe Wassergehalt des Produktes, ohne feucht zu erscheinen, während die an Calciumpolysulfuret reichen Rückstände bei geringerem Wassergehalt schon feucht sind. Die Sulfosäuren anlangend, so wären, sagt der Verf., neben schwefliger, unterschwefliger Säure und Schwefelsäure noch die Dithionsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure und Petathionsäure zu berücksichtigen. In Erwägung indessen, dass die letzteren drei Säuren auch von Alkalien leicht in niedere Sulfosäuren zerlegt werden, welcher Fall beim Auslaugen der Rohsoda eintritt, so darf man dieselben wol füglich ausser Betracht lassen. Unterschweifelsäure könnte eher im Sodarückstande vorhanden sein, da deren Salze sehr beständig sind. Eine Bestimmung derselben neben den andern Sulfosäuren ist kaum ausführbar, besonders wo die Menge der Unterschweifelsäure doch nur klein sein könnte, wie schon aus dem nur 2,19 Proc. betragenden Gehalt an Schwefelsäure hervorgeht. Daher sind nur schweflige Säure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure bei der Aufstellung in Rücksicht genommen worden. Der Verf. bemerkt noch, dass beim Auslaugen des Sodarückstandes mit Wasser unter Luftabschluss in dem wässrigen Auszuge etwas weniger Schwefelsäure gefunden wurde, wie in dem salzsauren. Nach den in den

1) Kann auch als Magnesia alba in Rechnung gebracht werden.

2) Mit 0,970 Thonerde, 0,404 Natron und 2,302 Kieselsäure.



letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten über den Sodaprocess, besonders nach den Untersuchungen von Scheurer-Kestner, Pelouze, Kolb u. A., ist die Annahme eines unlöslichen Calciumoxysulfurets vollständig überflüssig geworden. Das Schwefelcalcium ist für sich schon in Wasser so gut wie unlöslich. Noch bevor der Verf. von jenen Arbeiten Kenntniss genommen, gelangte er zu demselben Schlusse, zumal auch in anderen von ihm untersuchten Rückständen kein Aetzkalk zu entdecken war. Bei einigermaassen betriebener Auslaugung ist solches auch gar nicht denkbar, und wenn Analysen von Sodarückständen über 10 Proc. Aetzkalk aufweisen, so sind dieselben eben unrichtig, wenigstens in Aufstellung der Resultate. Wie sollen beispielsweise 10,79 Proc. Kalkhydrat neben 4,67 Proc. Zweifachschwefelcalcium bestehen können, wie es Unger<sup>1)</sup> in der Berechnung der Resultate der Analyse der Rückstände vom Auslaugen der Rohsoda gethan? Hinsichtlich der Theorie des Sodaprocesses schliesst sich der Verf. gänzlich den Ansichten Scheurer-Kestner's<sup>2)</sup> an.

Mit den Resultaten der Arbeiten Kolb's stehen die Ergebnisse der Versuche von J. Pelouze<sup>3)</sup> völlig im Einklange, welcher sich vorzugsweise mit der Zusammensetzung der Rohsoda beschäftigte. Wir geben aus der Abhandlung einen ausführlichen Auszug. Die Rohsoda enthält vier Stoffe, welche man als wesentliche betrachten kann, da sie allein eine wichtige Rolle bei den Reaktionen spielen. Diese Substanzen sind kohlen-saures Natron, Schwefelcalcium, kohlen-saurer Kalk und freier Kalk. Freies Aetznatron ist in der Rohsoda nicht enthalten. Dies geht daraus hervor, dass Alkohol keine Spur dieses Körpers auszieht. Man könnte zwar (und, wie uns dünkt, nicht ohne Berechtigung<sup>4)</sup> d. Red.) einwenden, dass das Natron in wasserfreiem Zustande gegenwärtig und als solches in Alkohol unlöslich sein könnte, allein folgender Versuch beseitigt diesen Einwurf: Befeuchtet man die Rohsoda mit Wasser, so giebt sie dennoch selbst nach längerer Zeit kein Alkali an Alkohol ab, während bei Gegenwart wasserfreien Natrons in der Soda ersteres sich jedenfalls mit dem Wasser verbunden haben und so in Alkohol löslich geworden sein würde. Schüttelt man jedoch gut gepulverte Rohsoda längere Zeit

1) Vergl. Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847—48 p. 1047.

2) Jahresbericht 1864 p. 176.

3) J. Pelouze, Compt. rend. LXII p. 315; Monit. scientif. 1866 p. 224; Chemical News 1866 No. 325 p. 95; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 614; Dingl. Journ. CLXXX p. 373; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 159; Polyt. Centralbl. 1866 p. 668; Chem. Centralbl. 1866 p. 294; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 123.

4) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 24.

mit kaltem Wasser, so erhält man eine Lösung, die neben kohlen-saurem Natron Aetznatron enthält. Wäscht man dieselbe Rohsoda auf einem Filter mit Wasser aus, anstatt sie mit demselben zu schütteln, so zeigt die Lösung zwar denselben alkalimetrischen Titre, wie bei dem vorhergehenden Versuche, jedoch hat der Gehalt an Aetznatron in der Lösung gegen den Gehalt an kohlen-saurem Natron bedeutend abgenommen. Bei dem ersten Versuche hat man nämlich dem freien Kalke Zeit gelassen, auf das kohlen-saure Natron zu reagiren und dasselbe ätzend zu machen, während bei dem zweiten Versuche die Schnelligkeit, mit der man ausgewaschen hat, und die unvollkommene Berührung, die zwischen kohlen-saurem Natron und Kalk hat stattfinden können, die Reaktion beider Körper auf einander eingeschränkt hat, so dass ein beträchtlicher Theil des kohlen-sauren Natrons der Einwirkung des Kalis entgehen konnte. Man erhält bei diesen Versuchen zweierlei Rückstände von verschiedener Beschaffenheit. Der eine vom ersten Versuche, in welchem der Kalk kohlen-sauer geworden ist, reagirt natürlich nicht mehr auf eine Lösung von kohlen-saurem Natron, während der andere letzterem Salze schnell die Kohlensäure entzieht und eine neue Quantität kaustischer Soda producirt. Den Fabrikanten ist dieser Einfluss der Art des Auslaugens auf die ätzende Beschaffenheit der Lösung sehr wol bekannt.

Der Verf. ist der Meinung, dass diese Versuche einen vollkommenen Einblick in die Beschaffenheit des in der Rohsoda enthaltenen Kalks gestatten. Bei der Annahme eines Calciumoxysulfurets ( $2\text{CaS}$ ,  $\text{CaO}$ ) dürfte der in dieser Verbindung gebundene Kalk, besonders bei niederen Temperaturen keine Einwirkung auf kohlen-saures Natron haben. Da nun die Laugen nichtsdestoweniger mehr oder wenig kaustisch sind, so sind die Verfechter der Existenz des Calciumoxysulfurets zu der Hypothese gezwungen, dass ein Theil des Kalkes in freiem Zustande, ein anderer in Verbindung vorhanden sein müsse. Die Rückstände der Fabriken enthalten je nach der Art, in welcher sie ausgelaut worden sind, zwischen 0,25—4 Proc. freien Kalk. Der Verf. kochte eine trockene und gepulverte Probe des Sodarückstandes (10 Grm.) aus der Fabrik von Chauny mit 10 Grm. reinem kohlen-sauren Natron und 200 Kubikcent. Wasser, filtrirte dann und wusch aus. Die Lösung wurde dann durch überschüssiges Chlorbarium gefällt, um sie von dem kohlen-sauren Alkali zu befreien, und das Filtrat von diesem Niederschlage in zwei Theile getheilt, in deren einem das kohlen-saure und Aetznatron und das Schwefelnatrium, im anderen das Schwefelnatrium allein volumetrisch bestimmt wurden. Die Differenz ergab das Aetznatron, entsprechend 1,425 Proc. freiem Kalke im Sodarückstande.

*Rohsoda giebt, einige Stunden mit lauwarmem Wasser behandelt,*



alles Lösliche an dasselbe ab. Hat man bei einem alkalimetrischen Versuche den Gehalt der Lösung an kohlensaurem Natron, Aetznatron und an Sulfuret bestimmt und lässt man nun eine Probe derselben Rohsoda vier Stunden lang mit Wasser kochen, so findet man den Gehalt der Lösung an kohlensaurem Natron bedeutend vermindert, den an Sulfuret bedeutend vermehrt, den an Aetznatron aber constant geblieben. Es ist offenbar, dass diese Veränderung nur durch die Zersetzung einer Schwefelverbindung vor sich gegangen sein kann, da aber der Gehalt an Aetznatron derselbe geblieben ist, so muss man daraus schliessen, dass die fragliche Soda den Kalk nicht als Calciumoxysulfuret enthalten haben könne, weil sonst der bei der Zersetzung dieses Körpers frei werdende Kalk offenbar eine Vermehrung der Causticität der Lösung hätte veranlassen müssen. Diese Versuche zeigen, dass weder in der Rohsoda, noch in den Sodarückständen ein Oxysulfuret existirt. Dies wird auch andererseits dadurch bestätigt, dass der Verf. durch längere Einwirkung von Wasser auf Rohsoda einen Rückstand erhalten konnte, der genug Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthielt, um allen Kalk zu neutralisiren. Bleibt übrigens etwas Kalk im Ueberschusse ( $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  Proc.), so ist dieser Umstand jedenfalls der Kieselsäure und Thonerde zuzuschreiben, mit welchen diese geringe Menge Kalk in Verbindung ist. Auch die Analysen, die der Verf. mit Rückständen aus den Fabriken von Thann und Chauny anstellte, zeigten die Abwesenheit von freiem Kalk. Beide bestehen aus Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk, nur in etwas verschiedenem Verhältnisse, da das ursprüngliche Verhältniss zwischen schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalke in beiden Fabriken ein etwas verschiedenes ist. Der Verf. schliesst mit der Versicherung, dass folgende Regel ohne Ausnahme gültig sei: Jede unter den gewöhnlichen Bedingungen der Sodafabrikation nach Leblanc entstandene Rohsoda giebt bei hinreichend verlängerter Berührung mit Wasser einen Rückstand, in dem die Sättigung des Kalks vollständig ist. Berechnet man aus dem Sodarückstande (der beinahe allen Schwefel und alles in der Rohsoda vorhandene Calcium enthält) aus den für Schwefel und Calcium gefundenen Werthen die ursprünglich angewandten Mengen von schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk, so findet man, dass das Verhältniss zwischen beiden sich nicht geändert hat. Es ist dies ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht der Fabrikanten, dass die aus der schmelzenden Soda hervortretende bläuliche Flamme keine schweflige Säure enthält. Dagegen ist es bekannt, dass man in Bezug auf das Natrium einen Verlust erleidet, und dass das schwefelsaure Natron bei weitem nicht die berechnete Menge Soda giebt. Ob dieser Verlust durch Verflüchtigung des Natriums beim Schmelzen veranlasst wird, wie einige Fabrikanten glauben, ist zweifelhaft, gewiss

ist jedoch, dass der Rückstand 3—4 Proc. Alkali enthält, die für den Fabrikanten verloren sind. Ebenso verursacht die Bildung von Schwefelnatrium während des Auslaugens einen weiteren Verlust.

Da, wie der Verf. in einer anderen Arbeit über die Alkalisulfurete gezeigt hat, das Schwefelcalcium durch Wasser etwas verändert wird, indem sich lösliches Calciumsulfhydrat bildet, so wird man beim Titriren der Lösung mit Schwefelsäure Gefahr laufen, einen zu hohen Gehalt an Alkalisalzen zu finden. Man darf daher weder zu lange noch zu kurz auswaschen. Am besten verfährt man, wenn man 30 Grm. der durch ein Haarsieb gegangenen Soda mit 300 Kubikcent. Wasser eine Stunde lang schüttelt. 50 Kubikcent. repräsentiren dann die gewöhnliche Versuchsmenge, der Rest dient zur Prüfung auf Kausticität und Sulfurete. Was die Mittheilungen von Kopp<sup>1)</sup> anlangt, der einen Rückstand mit mehr als 12 Proc. Kalk untersuchte, welcher trotzdem nur ganz unbedeutende Mengen kohlen-saures Natron kaustisch machen konnte, so lässt es der Verf. dahingestellt, ob hier nicht ein Irrthum von Seiten Kopp's obwalten mag. Denn abgesehen von dem ganz abnormen Gehalte an kohlen-säure- und schwefelwasserstofffreiem Kalk enthielt derselbe Rückstand nach Kopp auch noch 7 Proc. Schwefelnatrium. Unter den verschiedenartigsten Proben, die er untersuchte, hat der Verf. wenigstens nicht eine einzige von so anormaler Zusammensetzung auffinden können. Ferner hat W. Hofmann<sup>2)</sup> Calciumoxysulfuret ( $2\text{CaS}, \text{CaO}$ ) darzustellen gesucht, indem er 2 Aeq. schwefelsauren Kalk mit 1 Aeq. freiem Kalk und mit Kohle calcinirte. Das Produkt vermochte kohlen-saures Natron nicht kaustisch zu machen, und er glaubt sich daher berechtigt, mit Kopp den Sodarückstand für identisch mit dieser Verbindung ansehen zu dürfen. Abgesehen nun davon, dass die erwiesene Existenz des Calciumoxysulfurets überhaupt, immer noch nichts für die Existenz dieser Verbindung in der Rohsoda beweisen würde, so hat der Verf. bei Wiederholung der Hofmann'schen Versuche dieselben auch nicht bestätigen können. Beim Erhitzen von Kohle, schwefelsaurem Kalk und freiem Kalk in obigen Verhältnissen reducirt sich nämlich der schwefelsaure Kalk, und die dadurch entstehende Kohlensäure entweicht theils, theils verbindet sie sich mit dem Kalke, sodass ein Ge-

1) Zu der im Jahresbericht 1865 p. 248 erwähnten Abhandlung von E. Kopp ist noch folgende Literatur nachzutragen: *Annal. de chim. et de phys.* (4) VII p. 5—61; *Monit. scientif.* 1866 p. 641; *Chem. News* 1866 p. 40, 111 u. 134; *Schweiz. polyt. Zeitschrift* 1866 p. 25; *Dingl. Journ.* CLXXX p. 48 u. 136; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 245.

2) W. Hofmann's Arbeit ist niedergelegt in *Compt. rend.* LXII p. 291; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 158; *Chem. News* 1866 No. 324 p. 81; *Journ. für prakt. Chemie* XCVIII p. 224.



menge von Schwefelcalcium und von kohlensaurem Kalk resultirt, welches begreiflicherweise kohlensaures Natron nicht in Aetznatron überführen kann. Steigert man jedoch die Temperatur bei diesem Processe bedeutend, so zersetzt sich natürlich der kohlensaure Kalk, und man hat dann ein Gemenge von Kalk und Schwefelcalcium, das kohlensaures Natron sehr leicht ätzend macht. Rohsoda ist mithin nach Analyse und Reaktionen ein Gemenge von kohlensaurem Natron, Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk und freiem Kalk. Durch verlängerte Einwirkung von Wasser giebt die Rohsoda eine gewisse Menge Aetznatron, die im Verhältniss zu dem in ihr enthaltenen freien Kalke steht. Unter diesen Bedingungen hinterlässt die Soda einen Rückstand, in welchem aller Kalk durch Kohlensäure oder freien Kalk gesättigt ist, und der unfähig ist, kohlensaures Natron kaustisch zu machen. Man kann ihn mit einem kohlensauren Alkali zerstören, ohne dass bei seiner Zersetzung die geringste Menge Aetznatron entstände, was unfehlbar der Fall sein müsste, wenn in diesem Rückstande Kalk mit Schwefelcalcium verbunden wäre. Da beim Auslaugen der Soda im Grossen die Bedingungen für eine vollkommene Reaction des freien Kalks auf das kohlensaure Natron nicht gegeben sind, so enthält der Rückstand öfters etwas freien Kalk, gewöhnlich 1—3, manchmal sogar 3—6 Proc. Hat man aber eine Rohsoda, so kann man, je nach der Art, wie man auslaugt, in dem Rückstande freien Kalk lassen oder nicht, und es ist daher erklärlich, wie manche Rückstände kohlensaures Natron kaustificiren können, während andere dies nicht thun. Endlich beweist zur Zeit nichts die Existenz eines Calciumoxysulfurets  $2 \text{CaS} + \text{CaO}$ , noch die einer andern Verbindung zwischen Kalk und Schwefelcalcium.

E. Kopp<sup>1)</sup> stellte, veranlasst durch eine Arbeit Maumené's über die Existenz eines Doppelsulfurets des Eisens und Natriums<sup>2)</sup>, Versuche an über die Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Eisenmonosulfuret bei erhöhter Temperatur; die von ihm aufgestellten Formeln zur Erklärung des Vorganges findet Maumené<sup>3)</sup> zu complicirt. Es geht aus der Arbeit hervor, dass zunächst doppelte Zersetzung unter Bildung von Schwefelnatrium und kohlensaurem Eisenoxydul stattfindet, dass letzteres hierauf zersetzt wird in Kohlensäure und Eisenoxydul und dass ein Theil des letzteren in Eisenoxydoxydul übergeht und zwar auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure, welche dadurch partiell zu Kohlenoxyd reducirt wird. Ein Theil

1) E. Kopp, *Bullet. de la société chim.* 1866 Tome V p. 207; *Annal. de chim. et de phys.* (4) VII p. 379; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 944.

2) *Compt. rend.* LXI p. 846.

3) Maumené, *Bullet. de la société chim.* 1866 Tome V p. 248.

des Schwefelnatriums wirkt nun auf das Eisenoxydul oder Oxyduloxyd ein und bildet Schwefeleisen-Schwefelnatrium und Aetznatron <sup>1)</sup>).

### Salpetersäure.

J. Kolb <sup>2)</sup> bestimmte die specifischen Gewichte der Salpetersäure (da die in den französischen Lehrbüchern der Chemie mitgetheilten Tabellen von Thénard nicht genau seien <sup>3)</sup>). In der nachstehenden Tabelle sind die Zahlen, die der Versuch gab, mit einem Sternchen bezeichnet; die übrigen wurden daraus durch Interpolation abgeleitet.

100 Theile enthalten		Dichte		Zusammenziehung bei 0°	100 Theile enthalten		Dichte		Zusammenziehung bei 0°
NO <sub>2</sub> , HO	NO <sub>5</sub>	bei 0°	bei 15° C.		NO <sub>2</sub> , HO	NO <sub>5</sub>	bei 0°	bei 15° C.	
100,00	85,71	1,559	1,530	0,0000	84,00	72,00	1,499	1,474	0,0459
99,84*	85,57	1,559*	1,530*	0,0004	83,00	71,14	1,495	1,470	0,0485
99,72*	85,47	1,558*	1,530*	0,0010	82,00	70,28	1,492	1,467	0,0508
99,52*	85,30	1,557*	1,529*	0,0014	80,96*	69,39	1,488*	1,463*	0,0531
97,89*	83,90	1,551*	1,523*	0,0065	80,00	68,57	1,484	1,460	0,0556
97,00	83,14	1,548	1,520	0,0090	79,00	67,71	1,481	1,456	0,0580
96,00	82,28	1,544	1,516	0,0120	77,66	66,56	1,476	1,451	0,0610
95,27*	81,66	1,542*	1,514*	0,0142	76,00	65,14	1,469	1,445	0,0643
94,00	80,57	1,537	1,509	0,0182	75,00	64,28	1,465	1,442	0,0666
93,01*	79,72	1,533*	1,506*	0,0208	74,01*	63,44	1,462*	1,438*	0,0688
92,00	78,85	1,529	1,503	0,0242	73,00	62,57	1,457	1,435	0,0708
91,00	78,00	1,526	1,499	0,0272	72,39*	62,05	1,455*	1,432*	0,0722
90,00	77,15	1,522	1,495	0,0301	71,24*	61,06	1,450*	1,429*	0,0740
89,56*	76,77	1,521*	1,494*	0,0315	69,96 <sup>4)</sup>	60,00	1,444	1,423	0,0760
88,00	75,43	1,514	1,488	0,0354	69,20*	59,31	1,441*	1,419*	0,0771
87,45*	74,95	1,513*	1,486*	0,0369	68,00	58,29	1,435	1,414	0,0784
86,17*	73,86	1,507*	1,482	0,0404	67,00	57,43	1,430	1,410	0,0796
85,00	72,86	1,503	1,478	0,0433	66,00	56,57	1,425	1,405	0,0806

1) Bei seinen Versuchen, Schwefelnatrium durch feingemahlenden Spatheisenstein zu entschwefeln, fand Habich (Jahresbericht 1856 p. 68), dass die Wirkung weder eine schnelle, noch eine vollständige ist. Vielleicht bildet sich hierbei obiges Doppelsulfuret.

2) J. Kolb, Compt. rend. LXIII p. 314; Bullet. de la société industr. de Mulhouse XXXVI p. 412; Dingl. Journ. CLXXXII p. 43 u. 233.

3) In Deutschland benutzt man meist noch Meissner's Tabelle (vergl. P. T. Meissner, Die Aräometrie, Wien 1816 p. 22) und zuweilen die von Ure. Die von G. Th. Gerlach (vergl. Jahresbericht 1859 p. 136) gefundenen Dichten der Salpetersäure sind noch zu wenig bekannt.

4) Formel  $\text{No}_5 + 4 \text{HO}$ .



100 Theile enthalten		Dichte		Zusammenziehung bei 0°	100 Theile enthalten		Dichte		Zusammenziehung bei 0°
NO <sub>2</sub> , HO	NO <sub>2</sub>	bei 0°	bei 15° C.		NO <sub>2</sub> , HO	NO <sub>2</sub>	bei 0°	bei 15° C.	
65,07*	55,77	1,420*	1,400*	0,0818	41,00	35,14	1,274	1,257	0,0796
64,00	54,85	1,415	1,395	0,0830	40,00	34,28	1,267	1,251	0,0786
63,59	54,50	1,413	1,393	0,0833	39,00	33,43	1,260	1,244	0,0775
62,00	53,14	1,404	1,386	0,0846	37,95*	32,53	1,253*	1,237*	0,0762
61,21*	52,46	1,400*	1,381*	0,0850	36,00	30,89	1,240	1,225	0,0740
60,00	51,43	1,393	1,374	0,0854	35,00	29,29	1,234	1,218	0,0729
59,59*	51,08	1,391*	1,372*	0,0855	33,86*	29,02	1,226*	1,211*	0,0718
58,88	50,47	1,387	1,368	0,0861	32,00	27,43	1,214	1,198	0,0692
58,00	49,71	1,382	1,363	0,0864	31,00	26,57	1,207	1,192	0,0678
57,00	48,86	1,376	1,358	0,0868	30,00	25,71	1,200	1,185	0,0664
56,10*	48,08	1,371*	1,353*	0,0870	29,00	24,85	1,194	1,179	0,0650
55,00	47,14	1,365	1,346	0,0874	28,00*	24,00	1,187*	1,172*	0,0635
54,00	46,29	1,359	1,341	0,0875	27,00	23,14	1,180	1,166	0,0616
53,81 <sup>1)</sup>	46,12	1,358	1,339	0,0875	25,71*	22,04	1,171*	1,157*	0,0593
53,00	45,40	1,353	1,335	0,0875	23,00	19,71	1,153	1,138	0,0520
52,33*	44,85	1,349*	1,331*	0,0875	20,00	17,14	1,132	1,120	0,0483
50,99*	43,70	1,341*	1,323*	0,0872	17,47*	14,97	1,115	1,105*	0,0422
49,97	42,83	1,334	1,317	0,0867	15,00	12,85	1,099	1,089	0,0336
49,00	42,00	1,328	1,312	0,0862	13,00	11,14	1,085	1,077	0,0316
48,00	41,14	1,321	1,304	0,0856	11,41*	9,77	1,075	1,067*	0,0296
47,18*	40,44	1,315*	1,298*	0,0850	7,22*	6,62	1,050	1,045*	0,0206
46,64	39,97	1,312	1,295	0,0848	4,00	3,42	1,026	1,022	0,0112
45,00	38,57	1,300	1,284	0,0835	2,00	1,71	1,013	1,010	0,0055
43,53*	37,31	1,291*	1,274*	0,0820	0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000
42,00	36,00	1,280	1,264	0,0808					

In einer zweiten Tabelle giebt J. Kolb vergleichende Angaben der Dichte und der Grade nach Baumé:

Grad nach Baumé	Dichte	100 Th. enthalten bei 0°		100 Th. enthalten bei 15° C.	
		NO <sub>2</sub> , HO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> , HO	NO <sub>2</sub>
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	2,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7

1) Formel NO<sub>2</sub>, 7 HO.

Grad nach Baumé	Dichte	100 Th. enthalten bei 0°		100 Th. enthalten bei 15° C.	
		NO <sub>3</sub> , HO	NO <sub>5</sub>	NO <sub>3</sub> , HO	NO <sub>5</sub>
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	72,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50,0	1,532	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51,0	1,549	97,3	83,4		
51,0	1,559	100,0	85,71		



## Chlor und Salzsäure.

E. Kopp<sup>1)</sup> erstattet einen ausführlichen Bericht über die Condensation der Salzsäure, die als Nebenprodukt der Glauber-salzfabrikation (vergl. Seite 133)<sup>2)</sup> auftritt. Das salzsaure Gas ist um so leichter zu verdichten, je reiner, je kälter und je grösser die Oberfläche von kaltem Wasser ist, mit welchem es innerhalb einer gegebenen Zeit in Berührung bleibt. Je mehr dagegen das salzsaure Gas mit Luft oder mit nicht condensirbaren Feuergasen gemengt, je wärmer es ist und je hastiger es entweicht, desto schwieriger ist es zu verdichten, selbst bei grossem Ueberschusse von Wasser. Es ist hierbei auch den eigenthümlichen und örtlichen Umständen Rechnung zu tragen, unter denen der Fabrikant arbeitet, z. B. besteht für ihn die Verpflichtung, alle Salzsäure so vollständig als möglich zu verdichten, die concentrirte Salzsäure von 20—21° B. ist gesucht und mithin leicht zu verwerthen, für die schwache Salzsäure ist dagegen keine Verwendung da und dennoch kann der Fabrikant sie nicht ungestraft weglassen lassen. Die schwache Salzsäure (von 2—3° B. = 1,01—1,02° spec. Gew. = 2—4 Proc. HCl) kann nur im Grossen in folgenden Fällen benutzt werden: 1) Fabrikation von Natronbicarbonat, indem man die schwache Salzsäure auf Kreide, Marmor oder Magnesit laufen lässt; 2) Fällung von Schwefel aus dem von den Sodarrückständen ablaufenden Drainwasser<sup>3)</sup>; 3) zum Reinigen der zu metallurgischen Zwecken dienenden Koks, indem man dieselben anstatt mit Wasser mit schwacher Salzsäure ablöscht und dadurch Schwefelmetalle, Phosphate und zum Theil auch Kalk- und Magnesiasilicate entfernt<sup>4)</sup>; 4) Behandeln gewisser Eisenerze mit Salzsäure — nach A. Stromeyer's Verfahren<sup>5)</sup> — um dieselben von der Phosphorsäure zu befreien; 5) Extrahiren des Kupfers aus gerösteten Pyriten und ähnlichen Erzen<sup>6)</sup>; 6) Beschaffung feuerfester Thone, indem man mit Salzsäure den kohlen-sauren Kalk und das Eisenoxyd, welche die Feuerfestigkeit beeinträchtigen, entfernt<sup>7)</sup>. Es bedarf fast der Gesamtheit aller dieser Anwendungen, um die enormen Mengen von schwacher Salzsäure zu bewältigen, welche eine einzige grosse chemische Fabrik

1) E. Kopp, Monit. scientif. 1866 p. 611.

2) Vergl. C. Schrader's Arbeit über den nämlichen Gegenstand Jahresbericht 1863 p. 252.

3) Jahresbericht 1865 p. 240 u. 242.

4) Jahresbericht 1863 p. 759.

5) Jahresbericht 1865 p. 51.

6) Jahresbericht 1865 p. 151.

7) Jahresbericht 1865 p. 441.

durch vollständige Condensation des aus den Flammenöfen entweichenden salzsauren Gases zu produciren vermag.

Die hauptsächlichsten Fälle, die vorkommen können, sind folgende:

*α)* Es soll alles salzsaure Gas vollständig verdichtet und nur concentrirte Salzsäure von mindestens 20—21° B. (= 1,15 — 1,16 spec. Gew. = 30,3—32,3 Proc. ClH) dargestellt werden. In diesem Falle, sagt der Verf., sind nur Muffelöfen zum Calciniren des Sulfats zulässig. Da in diesem Falle das salzsaure Gas, besonders das aus der Schale entwickelte, ziemlich rein und nicht zu sehr erhitzt ist, so kann seine Verdichtung mit Leichtigkeit entweder mit Hülfe von Bonbonnes oder mittelst Koksthürmen geschehen. Es ist nur die Frage, ob die eine oder die andere Condensationsart vorzuziehen ist; ob man gesondert die Gase der Schale und des Calcinirraumes verdichten soll oder nicht; ob man ausschliesslich Bonbonnes oder Koksthürme oder ein gemischtes System adoptiren soll; ob man, falls man den Condensationsthürmen den Vorzug giebt, jedem Sulfatofen seine besondere Kokssäule geben soll oder ohne Schaden das Gas aus mehreren Oefen durch den nämlichen Thurm gehen lassen kann; ob es vorzuziehen ist, die obere Oeffnung des Thurmes einfach mit der Luft in Contact und der Koksäule somit ihren natürlichen Zug zu lassen, oder sie mit dem Fabrik-schornstein zu verbinden und den Zug der letztern auf den Zug in dem Koksthurm zu übertragen; ob endlich in der That der Koks die geeignetste Substanz zum Füllen der Thürme und zur Absorption des salzsauren Gases ist und aus welchem Material der Thurm aufzuführen sei? Alle diese Fragen sind für den theoretischen Chemiker von geringem Interesse, für den ausübenden Fabrikanten aber von grossem Belang.

Vom theoretischen Standpunkte aus scheint die getrennte Condensation der Gase aus der Schale und aus dem Calcinirraume empfehlenswerth. Die aus der Schale sich stürmisch entwickelnden Gase sind rein und leicht zu condensiren und die Thüre braucht nur von Zeit zu Zeit geöffnet zu werden. Die Verdichtung ist selbst so energisch, dass sie über der Schale einen leeren Raum hervorzurufen strebt und so einen natürlichen Zug in dem Ofen bewirkt. Eine Verbindung der obern Oeffnung des Koksthurmes mit dem Schornstein ist daher nicht nöthig; es genügt, auf die Oeffnung eine Thonröhre von 50 — 60 Centim. Höhe aufzusetzen, um die nicht condensirbaren Gase in die Luft abzuleiten. Da die Gase aus der Schale nicht sehr warm sind, so brauchen sie auch nicht künstlich abgekühlt zu werden. Es genügen kleine und niedrige Thürme zur Condensation, wodurch man stets eine hinlänglich concentrirte Säure erhält.

Für den Calcinirraum gelten andere Bedingungen. Das Bearbei-



ten des Sulfates darin, um die Oberfläche zu erneuern, die groben Klumpen zu zerbrechen und eine innige Mischung herbeizuführen, erheischt häufigeres und länger andauerndes Oeffnen des Ofens. Dadurch mischt sich dem salzsauren Gase viel Luft bei, die Gase sind ausserdem sehr heiss und lassen sich nicht so leicht condensiren wie die aus der Schale entweichenden. Sie müssen demnach vorher abgekühlt werden, die ihnen dargebotene Oberfläche des Verdichtungswassers muss weit beträchtlicher sein, weshalb grössere und höhere Thürme anzuwenden sind. Zur Herstellung eines genügenden Zuges muss endlich die Mündung der Thürme mit einem gutziehenden Schlot communiciren. In der Praxis lässt man, obgleich die Theorie dem getrennten Condensationsverfahren den Vorzug giebt, dennoch die Gase aus der Schale und dem Calcinirraum gemeinschaftlich in den nämlichen Condensator strömen, nur sieht man darauf, dass die beiden Gase sich erst dann vereinigen, wenn die Gase aus dem Calcinirraume entweder durch Luftkühler oder durch künstliche Kühlung genügend abgekühlt sind. (Der Verf. führt hier ein Beispiel aus der Praxis an, das wir übergehen.) Die Frage, ob man jedem Sulfatofen seinen besondern Condensator geben soll oder ob die Gase aus mehreren Oefen in einen Condensationsthurm geleitet werden können, ist schwierig zu beantworten. Im erstern Falle hat man sicher weit mehr die Operationen in der Hand, die vorhandenen Mängel sind leichter wahrzunehmen, dem mangelnden Zug ist leichter abzuhelfen etc., aber die Unterhaltung gesonderter Apparate ist auch weit kostspieliger; auch ist es unmöglich, Unregelmässigkeiten in der Condensation und Concentration der Salzsäure zu vermeiden. Lässt man die Gase aus mehreren Oefen in den nämlichen Condensator strömen, so condensirt man selbstverständlich die Gase aus Schale und Calcinirraum gesondert und wendet Koksthürme von den erforderlichen Dimensionen an. Es lässt sich auf diese Weise eine ziemlich regelmässige Condensation erreichen. Empfehlenswerth ist nach dem Verf. auch die Anwendung zweier nebeneinander stehender Thürme; der eine dient zur Condensation der Hauptmasse des Gases, während der andere nur das absorbiren soll, was im Hauptthurme entwich. Die im zweiten oder Nebenthurme erhaltene schwache Säure wird dadurch in concentrirte übergeführt, dass man die Koks im Hauptthurme anstatt mit Wasser mit dieser schwachen Säure beschickt (hinsichtlich des hierzu erforderlichen Monte-jus giebt der Verf. Details, auf die wir verweisen).

Bevor der Verf. die Construction der Verdichtungsapparate seiner Kritik unterwirft, citirt er einige Beobachtungen des Dr. Angus Smith (*Inspector der chemischen Fabriken Englands*) über die gewöhnlichen Fehler der Condensatoren. Es ist bekannt, dass nach einer

Parlamentsacte (*the Alkali Act*<sup>1)</sup>) keine englische Fabrik mehr als Proc. der in der Sulfatfabrikation entwickelten Salzsäure in die Luft entweichen lassen darf. Aus dem Berichte der Inspectoren an das Handelsministerium folgt, dass in Folge dieser Parlamentsacte die Fabrikanten ihre Condensationsapparate derart verbessert haben, dass sie gegenwärtig 98,72 Proc. aller Salzsäure verdichten. Die Bemerkungen Smith's erstrecken sich hauptsächlich auf die Koksthürme, auf die Schattenseiten der Anwendung zu grober Koksbrocken, zu feinem Kokskeins, den Umständen, dass die Condensatoren nicht völlig lothrecht gebaut sind, ferner auf die Menge des durch den Thurm strömenden Wassers, auf den Zug in dem Thurme, die Richtung und die Temperatur des Gases und die in den Fabriken zum Abkühlen des salzsauren Gases üblichen Kühlapparate. Der Verf. bespricht hierauf die auf dem Continente gebräuchlichen Sulfatöfen und die Verdichtungsverfahren in Bonbonnes und Koksthürmen. Bei der alleinigen Anwendung von Bonbonnes ist das Entweichen eines Theiles der Salzsäure (15—20 Proc. wenigstens) nicht zu vermeiden und ausserdem ist die producirt Salzsäure selten concentrirt genug, um mit Vortheil zur Chlorkalifabrikation verwendet werden zu können. Denn das heisse Gas erwärmt das Wasser, zumal in den ersten Bonbonnes, und verändert dadurch das Absorptionsvermögen. Derselbe Uebelstand ist bei den Koksöfen zu bemerken, namentlich wenn dieselben zu nahe an Sulfatöfen liegen; um mit den heiss einströmenden Gasen eine Condensation zu erzielen, muss ein solches Wasserquantum durch die Koksströmen, dass die erhaltene Salzsäure nur äusserst schwach ist. In solchen Fällen empfiehlt sich die Combination beider Systeme, d. h. das salzsaure Gas strömt erst durch einen Strang von Bonbonnes und dann durch die Kokssäule. Es ist rathsam, das Wasser der ersten Bonbonne nicht abzukühlen und dieselbe in der Circulation der flüssigen Salzsäure ausser Spiel zu lassen, da diese erste Bonbonne weniger den Zweck verfolgt, das salzsaure Gas zu verdichten, als vielmehr es mit Feuchtigkeit zu sättigen, da feuchtes salzsaures Gas sich unendlich leichter condensirt als trocknes. In der ersten Bonbonne bleiben auch die beträchtlichen Mengen von Schwefelsäure zurück, die aus dem Calcinirraume durch das Gas mit fortgerissen wurden. Gehen die Gase direct aus dem Sulfatöfen in den Thurm und sind dieselben demgemäss sehr trocken und sehr heiss, so ist es in England der Fall gewesen, dass sie die Koks in den Thürmen entzündet und verbrannt haben.

1) Interessante Actenstücke zur Condensationsfrage finden sich in A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 20; vergl. ferner Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1866 p. 72; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 172.

Wagner, Jahresber. XII.



β) Es ist Verwendung für schwache Salzsäure vorhanden, oder die örtlichen Verhältnisse sind der Art, dass man die schwache Säure ungestraft wegfließen lassen kann. Hier ist die Condensationsfrage eine äusserst einfache. Die Verdichtung findet immer in Koksthürmen statt und zwar, mag man als Calcinirraum Muffel- oder Flammenofen anwenden, condensirt man entweder in gesonderten Thürmen die Gase aus der Schale und aus dem Calcinirraume, oder man vereinigt vorher die beiden Gase und lässt sie durch mehrere Condensationssäulen streichen. Der Verf. führt von beiden Systemen Beispiele aus der Praxis an, die er detaillirt beschreibt.

Zum Schlusse sagt der Verf. Einiges noch über die Konstruktion der Koksthürme und führt an, dass wengleich die Koks das gebräuchlichste Material zum Füllen der Condensatoren seien, doch man auch mit Vortheil Ziegelsteine (namentlich mit kreisförmigen Löchern versehene) und blumentopfähnliche Gefässe angewendet habe. Zuweilen sei auch ein gemischtes System in Anwendung gekommen, besonders wenn Flammenofengase condensirt werden sollten; in diesem Falle nehmen die Ziegel den unteren, die Koks den oberen Theil ein. Die Vertheilung des Wassers auf dem Koksthurme muss möglichst gleichmässig geschehen. Chalandre empfiehlt für diesen Zweck die Anwendung des Drehkruges (*tourniquet hydraulique, sparger*), in der deutschen Technik unter dem Namen des Segner'schen Wasserrades bekannt (welches 1859 bereits von G. E. Habich<sup>1)</sup> zum Aussüssen der Trebern empfohlen wurde).

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden, aus dem Manganchlorür, das bei Verarbeitung von Salzsäure auf Chlor mittelst Braunsteins als Nebenprodukt erhalten wird, wieder höhere Oxydationsstufen des Mangans, namentlich Mangansuperoxyd, zu regeneriren<sup>2)</sup>, haben nur sehr wenige Eingang in die Praxis gefunden und auch diese leiden an Uebelständen, welche ihrer grösseren Verbreitung im Wege stehen. Dagegen hat P. W. Hofmann<sup>3)</sup> neuerdings ein Verfahren in grossem Maassstabe eingeführt, welches sehr zweckentsprechend zu sein scheint und von dem Genannten ausführlich beschrieben wird. Es besteht dasselbe im Wesentlichen darin, dass aus dem Chlormangan Schwefelmangan dargestellt und dieses durch Oxydationsmittel in eine für die Chlorfabrikation geeignete Oxydationsstufe des Mangans übergeführt wird. Das Schwefelmangan wird dargestellt durch Füllen des Chlormangans mit der

1) Jahresbericht 1859 p. 432.

2) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 122 u. 123, auch A. W. Hofmann, *Reports by the Juries*, London 1863 p. 36.

3) P. W. Hofmann, *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 364; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 375; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 608.

gelben Flüssigkeit, die durch Auslaugen von vorher der Luft ausgesetztem Sodaschlamm erhalten wird und die ausser schwefelsaurem, schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Kalk eine grosse Menge zwei-, drei-, vier- und fünffaches Schwefelcalcium enthält. Aus der gefällten, völlig farblosen, Chlorcalcium haltenden Flüssigkeit wird durch schwefelsaures Natron schwefelsaurer Kalk<sup>1)</sup> gefällt, der an Papierfabriken zu hohem Preis verkauft werden kann. Das Schwefelmangan, das sich mit grösster Leichtigkeit absetzt, enthält bis zu 57,5 Proc. Schwefel, fast vollständig in freiem Zustande; es wird daher verbrannt, um schweflige Säure für die Fabrikation von Schwefelsäure zu liefern. Der Rückstand wird für je 1 Aeq. Manganoxydul und schwefelsaures Manganoxydul, das er enthält, mit 1 Aeq. Natronsalpeter gemischt und geglüht, wobei sich schon bei unter 300° C. rothe Dämpfe entwickeln, die sich durch Wasser und Luft leicht zu Salpetersäure condensiren lassen; nach kurzem Glühen enthält das Gemisch nur noch Spuren von Salpetersäure. Das Endresultat der Umsetzung ist schwefelsaures Natron und Mangansuperoxyd. Zur Trennung dieser beiden Körper wird das Produkt mit Wasser ausgelaugt; man erhält in Lösung reines schwefelsaures Natron, das sehr geeignet ist zur Darstellung des erwähnten schwefelsauren Kalkes und als Rückstand eine zur Chlorfabrikation geeignete höhere Oxydationsstufe des Mangans mit durchschnittlich 55,5 Proc. Mangansuperoxyd, ein Produkt, das zwar bei ziemlich gleicher Chlorentwicklung 2—3 Proc. Salzsäure mehr verbraucht, als das gleiche Gewicht Braunnstein, aber sich viel leichter als dieser und ohne Rückstand auflöst. Da dasselbe, wenn das Manganchlorür zuvor mit Kalk oder Kreide und einigen Procenten Sodaschlamm versetzt wird, leicht eisenfrei dargestellt werden kann, so ist es für Glasfabriken ganz besonders geeignet.

Ueber die bleichenden Wirkungen der Chlormagnesia (unterchlorigsaure Magnesia, Ramsay's Bleichflüssigkeit) hat Jokisch<sup>2)</sup> Versuche angestellt, deren Resultate unter „Bleicherei“ beschrieben sind.

### Brom.

L. Leisler<sup>3)</sup> liess sich (für England) ein Verfahren der Bromgewinnung patentiren. Dasselbe besteht wesentlich darin,

1) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 625.

2) Jokisch, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 9; Dingl. Journ. CLXXXII p. 79; Polyt. Notizblatt 1866 p. 317.

3) L. Leisler, Mechanic's Magazin 1865 Dec. p. 380; Dingl. Journ. CLXXIX p. 386; Bullet. de la société chim. 1866 Juin p. 476; Polyt. Centralbl. 1866 p. 551; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 128.



das Brom aus der magnesiahaltigen oder sonstigen Flüssigkeit (wie z. B. der bei der Verarbeitung des Stassfurter Abraumsalzes gewonnenen Flüssigkeit)<sup>1)</sup> durch zweifach-chromsaures Kali und eine Säure unter Mitwirkung von Wärme abzuscheiden und das auf diese Weise verflüchtigte Brom durch einen mit metallischem Eisen beschickten Condensator zu leiten, so dass Bromeisen entsteht, aus welchem sich dann reines Brom oder Bromkalium oder eine andere Bromverbindung mit Leichtigkeit darstellen lässt. Der vom Patentträger angewendete Apparat ist eine Destillirblase, deren unterer Theil aus Eisen besteht, während der obere, der Helm, aus Blei oder aus Steinzeug angefertigt, geräumig, von domartiger oder gewölbter Form und mit einem gebogenen, aus Blei oder aus Steinzeug bestehenden Ableitungsrohre versehen ist. Dieses Rohr führt zu einem irdenen Recipienten, der ungefähr wie eine Woulf'sche Flasche geformt, aber am Boden mit einer Vorrichtung zum Ablassen der in ihm enthaltenen Flüssigkeit versehen ist. Die Blase wird bis etwa zum oberen Rande des gusseisernen Bodens oder Untertheils mit der zu verarbeitenden Flüssigkeit gefüllt und dann mittelst eines gewöhnlichen, unter ihr angebrachten Ofens geheizt. Während die Flüssigkeit sich erhitzt, wird eine gesättigte kalte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zugesetzt und zwar so viel, dass auf je 100 Gallons (1 Gallon = 4,543 Liter) der in Arbeit genommenen Flüssigkeit ungefähr zwei (engl.) Pfund Bichromat (1 engl. Pfund *Avoirdupois* = 453,6 Grm.) kommen; dann wird das Ganze tüchtig durch einander gerührt. Bevor die Flüssigkeit die Temperatur von 66° C. angenommen hat, wird auf je 100 Gallons der zu verarbeitenden Flüssigkeit 1 Gallon Salzsäure zugesetzt, welche vorher mit ihrem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt worden ist, und dann wird wiederum tüchtig durchgerührt, so dass alles sich gehörig vermischt. Darauf wird der Helm aufgesetzt, Ableitungsrohr, Recipient und Condensator werden mit einander verbunden und sämtliche Verbindungen lutirt, nachdem der Condensator vorher mit Drehspänen von Schmiedeeisen, welche möglichst gross, leicht und spiralförmig sein sollen, gefüllt worden ist. Das Feuer wird so regulirt, dass der Inhalt der Blase ununterbrochen und ruhig im Kochen bleibt und ein gleichmässiger Dampfstrahl durch den Condensator bläst, bis kein Brom weiter übergeht. Das mit dem Dampfe übergegangene Brom verbindet sich mit dem im Condensator enthaltenen Eisen; das entstandene Bromeisen löst sich in der geringen

1) Jahresbericht 1865 p. 284. (Die Beschreibung des in der chemischen Fabrik zu Schönebeck üblichen Verfahrens der Bromgewinnung findet sich im Journ. für prakt. Chemie LX p. 284 und im Auszuge in Otto, Lehrbuch der Chemie 1866 II 2 p. 743.)

im Condensator verdichteten Menge Wasser und fließt aus demselben in ein untergesetztes Gefäß. Sobald die Bromentwicklung aufgehört hat, wird die Blase geöffnet und die rückständige Flüssigkeit aus derselben mittelst eines Hebers abgezogen; darauf wird die Blase von Neuem beschickt, die Beschickung wiederum mit zweifach-chromsaurem Kali und Salzsäure versetzt und die Destillation wiederholt. Das Eisen braucht erst nach mehreren Operationen erneuert zu werden, da jedes Mal nur eine geringe Menge desselben verbraucht wird. Das erhaltene Bromeisen wird nach dem gewöhnlichen Verfahren in Bromkalium oder eine andere Bromverbindung umgewandelt. Zur Darstellung von Brom wird das Bromeisen in geeigneten Retorten mit zweifach-chromsaurem Kali und Säure erhitzt und das übergehende Brom condensirt und aufgefangen. Zur Erleichterung der ersteren Entwicklung des Broms können Stückchen von Feuerstein, Quarz oder dergl. in die Destillirblase gebracht werden; oder es wird Luft oder Dampf durch die in ihr enthaltene Flüssigkeit geblasen, um den Uebertritt der Dämpfe in den Condensator zu beschleunigen.

E. Moride's verbessertes Verfahren der Bromgewinnung siehe Seite 182. — Das Wasser des todtten Meeres, welches in neuerer Zeit als Material zur Bromgewinnung in Betracht gezogen wurde<sup>1)</sup>, ist neuerdings von L. Lartet<sup>2)</sup> untersucht worden. Es ergab sich, dass der Bromgehalt mit der Tiefe zunimmt und dass bei 300 Meter Tiefe 1 Kilogr. Wasser 7,093 Grm. (= 0,7 Proc.) Brom enthielt.

### Jod.

M. Pettenkofer<sup>3)</sup> giebt eine modificirte Vorschrift der Darstellung von Jodkalium nach v. Liebig's Methode (durch Zersetzen von Jodphosphor etc.)<sup>4)</sup>. Vergl. Seite 185.

E. Moride<sup>5)</sup> beschreibt ein verbessertes Verfahren der Gewinnung von Jod (und von Brom). Die gewöhnliche Methode der Joddarstellung besteht bekanntlich darin, dass man die getrockneten Meeralgae in Gruben an freier Luft und bei hoher Temperatur

1) Jahresbericht 1864 p. 298.

2) L. Lartet, *Monit. scientif.* 1866 p. 624.

3) M. Pettenkofer, *Annal. der Chemie u. Pharm.* CXXXVIII p. 57; *Bullet. de la société chim.* 1866 Oct. p. 313; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 287; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 218; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 445.

4) Jahresbericht 1862 p. 257.

5) E. Moride, *Compt. rend.* LXII p. 1002; *Monit. scientif.* 1866 p. 445; *Bullet. de la société chim.* 1866 II p. 90; *Chemical News* 1866 No. 344 p. 2; *Dingl. Journal* CLXXXI p. 215; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 1067.



schonend<sup>1)</sup>. Dieses ganz primitive Verfahren ist mit grossen Kosten verbunden. Ein Theil der Alkalisalze wird in gasförmige Produkte oder in unlösliche Silicate verwandelt. Chlormagnesium, Jodkalium versetzen sich und es werden Salzsäure, Jod-, Brom- und Chlornatrium verflüchtigt. Man hat oft versucht, die in den Algen vorhandenen löslichen Salze direct durch Behandlung derselben mit heissem Wasser daraus auszuziehen<sup>2)</sup>, aber dieses Verfahren der Algen nach der Fabrik war bei dem verhältnissmässig kleinen Volumen, welches dieselben einnehmen, oft unausführbar. Flüssigkeiten, welche man nur von geringer Dichtigkeit erhielt, waren unpraktisch zu verdampfen.

Vor einigen Jahren hat Edw. Stanford<sup>3)</sup> versucht, die Gasarten zu destilliren. Die Produkte dieser Operation sind flüchtige Oele und ein kohligter Rückstand, aus welchem er Salze mit Wasser auszog. Dieses Verfahren erfordert aber viel Aufwand und lästigen Transport und hat deshalb aufgegeben werden müssen. Bei dem Verfahren, welches der Verf. vorschlägt, werden die erwähnten Uebelstände vermieden. Es besteht darin, dass man frische oder getrocknete Meerpflanzen bloß röstet oder die frische Luft in Kohle verwandelt, wozu ein besonderer tragbarer Apparat, eine Art kleiner Ofen, dient, so dass man die Operation überall, wo die Pflanzen gesammelt sind, und bei jedem Wechsel ausführen kann. Die erhaltene Kohle wird dann in einem Verdampfungsapparat ausgelaugt, was leicht und schnell von statten geht. Ein halbes Seegras entsprechen im Allgemeinen 20 Theilen trockenes Seegras, 5 Theilen Kohle und 3 Theilen Asche. Der Gehalt an Jod und Brom variirt nach der Art der Pflanzen; die grossen Laubbäume enthalten, wie Gaultier de Claubry zuerst nachgewiesen hat, viel Jod. Die durch das Auslaugen erhaltene Flüssigkeit besitzt schon eine ziemlich hohe Dichte, wird in durch Destillation in Pfannen abgedampft. Der Verf. gewinnt daraus das saure Kali, Chlornatrium und Chlorkalium. Nachdem er sie von einem unterchlorigsauren Salz oder mit Untersalpetersäure befreit, behandelt er sie mit Benzol. Dies geschieht in einem Destillationsapparat, welcher so eingerichtet ist, dass das Benzol der Flüssigkeit entzieht und es sodann an Natron oder Kali abgibt, welches wiederum aufs Neue wieder wirkt. Die Flüssigkeit, welche nach dieser Behandlung Jodkalimetall und jodsaures Alkali enthält, wird mit Salzsäure

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859 p. 164, 166, 169.

<sup>2)</sup> Erwähnenswerth ist die Methode von G. Kemp (nicht K u) in seinem Lehrbuch der Chemie 1866 II 2 p. 768, angegeben, Jod aus Algen durch Gährung zu gewinnen. Vergl. Pharm. Centralbl. 1850.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 243; 1864 p. 185.

besser mit den von der Bromgewinnung herrührenden chlorhaltigen Flüssigkeiten gefällt; das erhaltene Jod wird dann getrocknet und in den Zustand, in welchem es ein metallisches Ansehen hat, übergeführt. (Das Brom wird aus der durch das Benzol vom Jod befreiten Flüssigkeit gewonnen, indem man dieselbe entweder mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt und destillirt oder das Brom aus der concentrirten und sehr sauer gemachten Flüssigkeit direct im flüssigen Zustande ausscheidet.) Man kann die durch Auslaugen der verkohlten Meer-algen gewonnene Flüssigkeit auch zur Trockne verdampfen und so eine jod- und bromhaltige Salzmasse darstellen, welche eine bedeutende medicinische Wirksamkeit besitzt. Die ausgelaugte kohlige Masse wird pulverisirt, mit phosphorsaurem Kalk, Blut und anderen thierischen Stoffen vermischt und die Mischung ausgetrocknet, wodurch man einen guten Dünger gewinnt. Diese schwarze poröse Masse geht unter geeigneten Umständen leicht in Gährung über und wird zu einer künstlichen Salpetererde, in welcher alsbald zahlreiche Krystalle von salpetersaurem Kali, Kalk und Ammoniak zu erkennen sind.

Jod ist nach dem neuesten Quartalberichte von Gehe & Co. in Dresden seit November v. J. in England von 6 d. auf 8 d. pro Unze gestiegen, weil in der letzten Campagne in Frankreich wegen der Entwerthung des Chlorkalium nur der dritte Theil des gewöhnlichen Quantum von Varesoda erzeugt wurde, während in England bei der Kelpverarbeitung der durch die grossartige Produktion Stassfurts veranlasste Gewinn aus den Alkalien daraus einfach auf das Jod geschlagen wird, da sonst die Kelpindustrie überhaupt nicht mehr rentiren würde.

### Phosphor.

Beim Aufbewahren unter Wasser und im Lichte bedeckt sich der Phosphor bekanntlich mit einer undurchsichtigen Schicht von weissem Phosphor. E. Baudrimont<sup>1)</sup> hat nun gefunden, dass diese Phosphormodification nur unter Mitwirkung der Luft sich bildet. In luftdichten Gefässen unter luftfreiem Wasser aufbewahrt, bildet der Phosphor die weisse Modification nicht. Schmelzpunkt, Löslichkeit und Reactionen sind die des gewöhnlichen Phosphors. Er ist vollkommen amorph und entsteht, indem der Phosphor im Lichte durch den oxydirenden Einfluss der Luft angegriffen wird, wodurch das Wasser über dem Phosphor eine saure Reaction annimmt. Ist aller

1) E. Baudrimont, Compt. rend. LXI p. 857; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 31; Polyt. Centralbl. 1866 p. 280; Chem. Centralbl. 1866 p. 255.



Sauerstoff der im Wasser gelösten Luft consumirt, so hört die Bildung des weissen Phosphors auf.

H. Schiff<sup>1)</sup> theilt die Resultate seiner Versuche über die feine Zertheilung des Phosphors mit. Man könnte sowohl aus Blondlot's als aus Böttger's Versuchen über die Zertheilung des Phosphors durch Lösungen von Zucker, Salzen, Urin oder Harnstofflösung den Schluss ziehen, dass lediglich eine grössere Dichtigkeit die Flüssigkeiten zum Pulverisiren des Phosphors geeigneter machen. Obwol dies nun theoretisch ganz verständlich wäre, so kann es doch nicht die einzige Ursache sein, da man andererseits weiss, dass Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, wie Alkohol, Holzgeist, verdünntes Aceton, wässriges Ammoniak, viel besser als Wasser wirken. Auch andere Flüssigkeiten, deren Dichte wenig von der des Wassers abweicht, wie verdünntes Gummi, Dextrin, Leimlösungen, sowie auch verdünnter Stärkekleister wirken ungleich besser. Hier ist noch ein anderer Faktor zu beachten, der vielleicht wichtiger als die Dichte ist, nämlich die Viscosität. Die betreffenden Substanzen können indess für die Praxis nicht empfohlen werden, da fein zertheilter Phosphor leicht etwas von der organischen Substanz chemisch oder mechanisch mit niederreisst. Schon früher hat nun der Verf. darauf aufmerksam gemacht, dass beim Schütteln des warmen Harns mit Luft und Phosphor der Harnstoff theilweise unter Gasentwicklung zersetzt werde, wahrscheinlich durch die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, oder indem das unter denselben Einflüssen gebildete Ammoniumnitrit durch die Säuren des Phosphors salpetrige Säure abgibt, die ihrerseits in bekannter Weise auf den Harnstoff einwirkt. Wahrscheinlich umkleiden sich nun die Phosphortheilchen mit einer Gasschicht, die den Contact erschwert oder verhindert und dadurch das Pulverisiren begünstigt. Um dieser Ansicht weitere Stützen zu geben, hat der Verf. die Wirkung verdünnter Lösungen verschiedener Carbonate versucht, welche durch die Säuren des Phosphors langsam zersetzt werden. Namentlich Ammoniumcarbonat gab ein gutes Resultat. Auch kohlen-säurehaltiges Wasser wirkt gut, sobald die Lösung nicht zu gesättigt und die Gasentwicklung nicht zu heftig ist. Aus diesen Versuchen glaubt der Verf. folgende Schlüsse ziehen zu dürfen: 1) In vielen Fällen, aber nicht immer, hängt die Wirksamkeit der Flüssigkeiten zum Pulverisiren des Phosphors von ihrer Dichte ab. 2) Die Natur der Flüssigkeiten, auch wenn die Dichte geringer als die des Wassers ist, kann von Einfluss sein (Alkohole, Aceton, Ammoniak). 3) Die Viscosität ist von erheblichem Einfluss und 4) Flüssigkeiten, in welchen

1) H. Schiff, Ann. der Chem. u. Pharm. IV Supplementband 1865 p. 37; Polyt. Centralbl. 1866 p. 348; Chem. Centralbl. 1866 p. 174.

eine schwache Gasentwicklung stattfindet, zeigen sich besonders geeignet zum Pulverisiren des Phosphors.

Die von v. Liebig im Jahre 1862 beschriebene Methode der Darstellung von Jodkalium <sup>1)</sup> ist von M. Pettenkofer <sup>2)</sup> modificirt worden, so dass reine Phosphorsäure als *Nebenprodukt* auftritt. 16 Grm. gewöhnlicher Phosphor werden mit 360 Kubikcent. Wasser von 60—70° zusammengebracht und von 240 Grm. Jod etwa 30 Grm. zugesetzt; hierauf giesst man das bereits Jodwasserstoff enthaltende Wasser zum grösseren Theile vom entstandenen Jodphosphor ab und auf das übrige in einer Schale befindliche Jod, welches zum Theil als Jodwasserstoff gelöst wird. Diese Lösung wird wieder auf den Phosphor gegossen, welchen das Jod unter Farbloswerden der Lösung in Jodwasserstoffsäure überführt. Die Jodwasserstoffsäure kann nun wieder Jod aufnehmen, man bringt sie deshalb auf das Jod u. s. w., bis alles Jod gelöst und mit dem Phosphor in Berührung gekommen ist. Die zuletzt rothbraune Flüssigkeit entfärbt sich nach einigem Stehen vollständig; es bleibt nur ein kleiner Rest von amorphem Phosphor. Die von letzterem abgegossene oder besser abfiltrirte Flüssigkeit aus Wasser, Jodwasserstoffsäure, phosphoriger und etwas Phosphorsäure bestehend, bringe man in eine Retorte und destillire über freiem Feuer und Abkühlung der Vorlage bis zur Syrupdicke ab. Das meist von etwas freiem Jod schwach gefärbte Destillat enthält bis auf einige Decigramme die 240 Grm. Jod als Jodwasserstoffsäure und hat gewöhnlich ein spec. Gewicht von 1,39—1,40. Die Flüssigkeit lässt sich in gut verschlossenen Gefässen lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren und eignet sich vorzüglich zur bequemen Darstellung von Jodiden. Zur Darstellung von Jodkalium sättigt man das nach obigem Verhältniss erhaltene Destillat einfach mit zweifach-kohlensaurem Kali, dass dieses kaum merklich vorherrscht. Man erhält durch Abdampfen und Krystallisiren reines Jodkalium, frei von jodsaurem, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium; nur die Antheile der letzten Krystallisationen enthalten Spuren von kohlensaurem Kali. Sind dem angewandten Jod zufällig organische Substanzen beigemischt, so erhält man bei der letzten Krystallisation schwach gelblich gefärbtes Jodkalium, das durch einfaches Erhitzen, wiederholtes Auflösen in gleichen Theilen Wasser, Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation völlig ungefärbt erhalten wird. Der zähflüssige Retorteninhalte, aus phosphoriger Säure und wenig Phosphorsäure mit etwas zurück-

1) Jahresbericht 1862 p. 257.

2) M. Pettenkofer, Annal. der Chemie u. Pharm. CXXXVIII p. 57; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 287; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 313; Dingl. Journal CLXXXI p. 218; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1356; Chem. Centralbl. 1866 p. 445.



gehaltenem Jodwasserstoff bestehend, wird in eine Porcellanschale gegossen, mit etwas Wasser die Retorte nachgewaschen und das Gemisch mit einigen Tropfen concentrirter Untersalpetersäure haltiger Salpetersäure versetzt, wobei der ganze Gehalt an Jodwasserstoff in sich ausscheidendes Jod und Wasser zersetzt wird. Man nimmt das ausgeschiedene Jod durch Filtriren von der noch durch Spuren von Jod gelb gefärbten Flüssigkeit, die beim Erwärmen unter Verflüchtigung des Jods rasch farblos wird. Während des Abdampfens setzt man nach und nach so viel verdünnte Salpetersäure (von 1,20 spec. Gewicht ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Unze) hinzu, bis alle phosphorige Säure in Phosphorsäure umgewandelt ist, bis also bei neuem Zusatz von Salpetersäure keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Die etwa überschüssig zugesetzte Salpetersäure verjagt man durch Eindampfen der Phosphorsäure bis zur Syrupsdicke, wobei die entweichenden Dämpfe Lakmuspapier nicht mehr röthen dürfen. Die so erhaltene Phosphorsäure kann nun mit der nöthigen Menge destillirten Wassers auf das von den Pharmakopöen verlangte spec. Gewicht verdünnt werden. Man hat auf die angewandte Menge von  $\frac{1}{2}$  Unze Phosphor und 8 Unzen Jod ungefähr 5—6 Unzen Wasser nöthig, um verdünnte Phosphorsäure von 1,122 spec. Gewicht zu erhalten, die 15 Proc. wasserfreie Säure enthält. Die erhaltene Phosphorsäure ist frei von Arsen- und Schwefelsäure, wenn auch der angewandte Phosphor Spuren von Arsen und Schwefel enthielt. Die auf angegebene Weise erhaltene Jodwasserstoffsäure und das daraus gewonnene Jodkalium sind frei von Phosphorsäure. Letztere enthält keine Spur von Jod.

Boblique<sup>1)</sup> hat ein originelles Verfahren der Darstellung von phosphorsaurem Natron ermittelt, dessen Beschreibung wir nachstehend folgen lassen. Um die natürlichen Kalkphosphate (Apatit, Phosphorit, Sombreit) in so reine Natron- und Kalkphosphate umzuwandeln, wie der Handel sie verlangt, setzt man ihnen Kieselsäure, Eisen und Kohle in solchen Verhältnissen zu, dass die Kieselsäure mit dem Kalke ein leicht schmelzbares Silicat bildet und die Kohle die Phosphorsäure reduciren kann; wenn man dann das Gemenge 4—5 Stunden geschmolzen erhält, so bildet sich Phosphoreisen und eine Schlacke. Man setzt  $3\frac{1}{2}$  Mal so viel Eisen zu als das Phosphat Phosphor enthält, berücksichtigt aber dabei das Eisen, welches das Phosphat schon enthält. Die Operation wird in einem Schachtofen ausgeführt; das Eisen kann in Form von Schmiede- oder Gusseisen oder von Eisenoxyd angewendet werden. Das enthaltene Phosphoreisen wird, am besten granulirt, mit schwefelsaurem Natron

1) Boblique, Technologiste 1865 Dec. p. 125; Bullet. de la société chim. 1866 I p. 247; Chem. Centralbl. 1866 p. 848; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 18 u. 45.

gemengt und das Gemenge in einem Flammenofen erhitzt. Dabei zersetzt das Phosphoreisen die Schwefelsäure des schwefelsauren Natrons, der reducirte Schwefel verbindet sich mit dem Eisen und die aus dem Phosphoreisen entstandene Phosphorsäure mit dem Natron, ein Theil Eisen geht auch in Eisenoxyd über. Die resultirende feste Masse besteht daher aus phosphorsaurem Natron, Schwefeleisen und Eisenoxyd neben wenig freiem Natron, Schwefelnatrium und überschüssigem schwefelsauren Natron. Aus dem Gemische gewinnt man durch Auswaschen sämmtliches phosphorsaures Natron, das man krystallisiren lässt; der Rückstand besteht aus Schwefeleisen und Eisenoxyd, von denen ersteres auf bekannte Weise auf Eisenvitriol verarbeitet und letzteres wieder zur Darstellung von Phosphoreisen verwendet wird. Anstatt krystallisirtes phosphorsaures Natron darzustellen, kann man auch die wässerige Lösung durch Kalkmilch füllen, den entstehenden phosphorsauren Kalk auswaschen und trocknen und das in der Mutterlauge und den Waschwässern enthaltene Natron durch Abdampfen als solches oder durch Sättigen mit Kohlensäure in Form von Soda gewinnen. Das schwefelsaure Natron lässt sich bei dem beschriebenen Prozesse durch schwefelsaures Kali, zweifach-schwefelsaures Kali oder Natron oder durch Kali- oder Natronsalpeter ersetzen; alle natürlichen Kalk- oder Eisenphosphate lassen sich nach diesem Verfahren behandeln. Das Phosphoreisen kann unter Andern auch zur Darstellung von Phosphor dienen, wozu man es nur bei lebhafter Rothglut der Einwirkung von Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder von Schwefelverbindungen auszusetzen braucht, die einen Theil ihres Schwefels abgeben können.

Stromeyer<sup>1)</sup> beschreibt die Fabrikation des Kalksuperphosphats. Der Verf. schickt voraus, dass man bei Anwendung von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk 2 Atome Schwefelsäure oder, wenn man sehr ökonomisch sein will,  $1\frac{1}{2}$  anzuwenden hat, um in Wasser löslichen phosphorsauren Kalk  $\text{CaO}$ ,  $2\text{HO}$ ,  $\text{PO}_5$  oder auch  $3\text{CaO}$ ,  $3\text{HO}$ ,  $2\text{PO}_5$  zu erzeugen. Nach dem Gehalt seines Materials an  $3\text{CaO}$ ,  $\text{PO}_5$  und dessen Atomgewicht (155,4) berechnet der Fabrikant die für denselben nöthige Schwefelsäure, wozu dann noch die kommt, welche  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{Ca Fl}$  ganz ohne Nutzen verzehren. Letztere beiden Kalksalze sind deshalb sehr unwillkommene Bestandtheile der Rohmaterialien. Der Schwefelsäure muss so viel Wasser zugesetzt werden, dass es gerade hinreicht, um zusammen mit ihrem Hydratwasser dem entstehenden schwefelsauren und sauren phosphorsauren Kalk Krystall und chemisch gebundenes Wasser zu liefern. Die

1) Stromeyer, Mittheilungen des Gewerbevereins für Hannover 1866 p. 238; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1141.



Mengung erstarrt dann bald zu einer festen trocknen Masse, die keine künstliche Trocknung erfordert. Die Knochen werden gewalzt oder besser gedämpft, getrocknet und gemahlen. Die Mineralien werden unter schweren Kantensteinen (Kollermühlen) zerkleinert und gesiebt, oder zuerst gewalzt und dann auf gewöhnlichen Kornmühlen gemahlen. Die Kantensteine wiegen 2—3 Tonnen jeder, zwei solche Steine mahlen 10 Tonnen Koprolithen in zehn Stunden. Ein Walzwerk mit vier Paar gewöhnlicher Mühlsteine von 0,9 Mtr. Durchmesser zerkleinert in zehn Stunden 28 Tonnen. Das Pulver der Koprolithen wird in einem Cylinder, in welchem sich eine Achse mit Armen umdreht, mit der nöthigen Menge etwas verdünnter Schwefelsäure gemengt. Arbeitet man bloß mit Koprolithen, so nimmt man ihr gleiches Gewicht Schwefelsäure von 53° B. oder 1,57 spec. Gewicht, was 68 Proc.  $\text{SO}_3$ , HO und 32 Wasser entspricht. Die englischen Fabriken (und auch einige deutsche, wie z. B. die trefflich geleitete Düngerfabrik zu Kaiserslautern) haben stets eigene Anlagen zur Bereitung der nöthigen Schwefelsäure, ohne welche in der That ein vortheilhafter Betrieb dort kaum möglich sein würde. Die Säure von der angegebenen Stärke wird durch ein mässiges Eindampfen der Kammersäure, welche schon 48° B. (1,5 spec. Gewicht = 61 Proc.  $\text{SO}_3$ , HO) zeigt, in Bleipfannen erhalten, und wird die letzte kostbare Concentration in Glas- oder Platingefässen, die theure Verpackung und der Transport dadurch erspart. Da sich bei der Einwirkung der Säure schädliche Gase, Kohlensäure und Fluorsilicium entwickeln, so ist der Mischcylinder unter einem Schornstein aufgestellt. Der flüssige Brei wird dann auf den Boden des Locals abfließen gelassen, wo er nach einiger Zeit erstarrt. Mit einem Mischcylinder, 2 Mtr. lang, 1 Mtr. im Durchmesser, kann man in 5—6 Minuten 300 Kilogr. Superphosphat erzeugen, und da dies in zehn Arbeitsstunden sich 90—100 Mal wiederholen lässt, 28—30 Tonnen täglich. Zu 1000 Tonnen Superphosphat waren z. B. erforderlich:

	Francs
500 Tonnen Koprolithen, Ausgaben etc. à 31,25 Frs. per Tonne	15,625
Grundpacht, Zinsen etc. à 15 Frs. . . . .	7500
Transport zur Fabrik à 10 Frs. . . . .	5000
Trocknen und Pulvern à 8 Frs. 75 Cent. . . . .	4375
500 Tonnen Schwefelsäure à 52° B. à 75 Frs. . . . .	37,500
1000 Tagelöhne à 5 Frs. . . . .	5000
Säcke, Emballage à 10 Frs. . . . .	10,000
	<hr/> 85,000

1000 Tonnen Superphosphat à 135 Frs = 135,000 Frs.

Davon gehen ab:

	Francs
Miethzins und Steuer 10 Proc. . . . .	13,500
Reparaturen, Abnutzung, Zinsen à 5 Proc. . . . .	6750
Agentur und Annoncen . . . . .	13,500
	<u>33,750</u>
Obige Kosten . . . . .	85,000
Also Avance . . . . .	16,000

oder per Tonne 16 Fres.

Zu 100 Tonnen Knochensuperphosphat nimmt man:

	Francs
300 Tonnen Koproolithen . . . . .	19,500
250 „ Knochen à 120 Fres. . . . .	30,000
460 „ Schwefelsäure à 75 Fres. . . . .	33,750
1000 Tagelöhne . . . . .	5000
Verpackung . . . . .	10,000
	<u>98,000</u>
1000 Tonnen à 155 Fres. . . . .	155,000
Davon ab wie früher . . . . .	34,000
	<u>121,000</u>
Fabrikationskosten . . . . .	98,000
Nutzen . . . . .	23,000

also 23 Fres. per Tonne (9 Gr. 2 Pf. oder 1 Fres. 15 Cent. per Ctr.).

Die Fabrik von Lawes zu Deptford bei London liefert 400 Tonnen wöchentlich oder 20,000 jährlich (400,000 Ctr.)<sup>1)</sup>.

Der Verkaufspreis der Superphosphate bestimmt sich nach der Menge durch Wasser ausziehbarer Phosphorsäure; die in unlöslichem Zustande wird kaum gerechnet, da ihre Wirkung auf dem Felde zu langsam ist. Der Gehalt an löslicher Phosphorsäure darin variirt etwa von 10—20 Proc. Der Fabrikant garantirt den Gehalt bis auf 1 Proc. Anstatt der Schwefelsäure kann man auch Salzsäure zur Darstellung des Superphosphats anwenden. Sie wirkt besser, weil das entstehende Chlorcalcium löslich ist und nicht, wie der schwer lösliche schwefelsaure Kalk, den noch unangegriffenen phosphorsauren einhüllt und der Zersetzung entzieht; allein ein gleiches Aequivalent Salzsäure ist meist theurer als Schwefelsäure, und sie kostet Brennmaterial, weil man eine Lösung erhält, die man eintrocknen muss, da die Salzsäure zu viel Wasser enthält, als dass die entstehenden Salze ( $\text{CaCl}$  und  $\text{CaO}$ ,  $\text{PO}_3$ ) es binden können. Das damit bereitete Superphosphat soll bei trockener Jahreszeit eine bessere Wirkung als das mit Schwefelsäure zeigen, weil das Chlorcalcium Wasser aus der Luft anzieht und zerfließt. Sodafabrikanten können damit ihre oft schwer verkäufliche Salzsäure verwerthen, aber die Rübenzuckerfabrikanten haben gefunden, dass das Chlorcalcium in die Rüben übergeht und die Reinigung des Zuckers erschwert.

1) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 153 (daraus im Monit. scientif. 1865 p. 888).



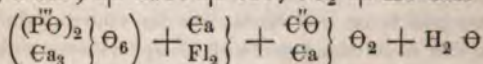
Der Phosphorit von Diez in Nassau enthält nach einer von Th. Petersen<sup>1)</sup> ausgeführten Analyse (bei 110° getrocknet) in mittlerer Zusammensetzung:

In verdünnter Salpetersäure unlöslicher Rückstand, thoniger Eisenstein und etwas Kieselerde . . . . .	1,05
Eisenoxyd nebst wenig Thonerde . . . . .	0,61
Kalk . . . . .	53,30
Magnesia . . . . .	0,19
Kali . . . . .	0,14
Natron . . . . .	0,31
Phosphorsäure . . . . .	36,78
Fluor . . . . .	2,46
Chlor und Jod . . . . .	0,03
Kohlensäure . . . . .	4,25
Wasser . . . . .	1,65
	<hr/> 100,77

und zu Verbindungen gruppirt

Phosphorsaurer Kalk . . . . .	3 CaO, PO <sub>5</sub> . . . . .	80,15
Kohlensaurer Kalk . . . . .	CaO, CO <sub>2</sub> . . . . .	9,18
Kohlensaure Magnesia . . . . .	MgO, CO <sub>2</sub> . . . . .	0,40
Fluorcalcium . . . . .	Ca Fl . . . . .	6,34
Fluorkalium . . . . .	K Fl . . . . .	0,17
Fluornatrium . . . . .	Na Fl . . . . .	0,40
Chlor- und Jodalkalien . . . . .		0,05
Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure und thoniger Rückstand . . . . .		1,66
Wasser . . . . .		1,65
		<hr/> 100,00

Die 1,66 Proc. Eisenoxyd und Thontheile sind offenbar Verunreinigung. Hiervon abgesehen, lässt sich das Uebrige auf die Formel  $3(\text{PO}_5, 3 \text{CaO}) + \text{Ca Fl} + \text{CaO, CO}_2 + \text{HO}$  oder



bringen. Dieselbe verlangt:

9 CaO, 3 PO <sub>5</sub>	= 465 —	82,59
Ca Fl	= 39 —	6,94
CaO, CO <sub>2</sub>	= 50 —	8,87
HO	= 9 —	1,60
	<hr/> 563 —	100,00

Unter der Bezeichnung Navassaguano oder Navassaphosphat<sup>2)</sup> wird neuerdings von der Insel Navassa, zwischen Hayti und Jamaica, ein mineralisches, hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk

1) Th. Petersen, Bericht des Offenbacher naturwissenschaftlichen Vereins VII (vom Verf. als Separatabdruck mitgetheilt).

2) Dingl. Journ. CLXXXI p. 416; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 338; Polyt. Notizbl. 1866 p. 238.

bestehendes Düngemittel theils roh, theils feingemahlen, theils als Superphosphat nach Europa gebracht. Nach G. A. Liebig, Chemiker der ausbeutenden Gesellschaft, werden zur Darstellung des Superphosphats 2000 Pfd. sehr fein gemahlenes Rohmaterial mit 250 Pfd. Kochsalz und 300 Pfd. besten Peruguanos gemischt und das Ganze mit 1200 Pfd. Schwefelsäure von 60° B., nachdem noch 400 Pfd. Wasser zugesetzt worden sind, innig durchgerührt. Auf Haufen geworfen, trocknet die Masse in 12—14 Tagen so aus, dass sie noch einmal gemahlen und in Säcken verpackt werden kann. Nach Ulex in Hamburg enthält

das Rohmaterial		das Superphosphat	
Feuchtigkeit . . . . .	1,6	Lösliche Phosphorsäure . . .	6,5
Organische Substanz . . . .	10,4	Unlösliche " . . . . .	9,2
Phosphorsäure . . . . .	31,2	Stickstoff . . . . .	1,2
Kalk . . . . .	34,5	Kochsalz . . . . .	7,1
Kohlensäure . . . . .	3,3	Schwefelsaurer Kalk . . . .	36,4
Thon und Eisenoxyd . . . .	19,0	Feuchtigkeit . . . . .	9,3
	100,0	Kalk, Thon und organische	
		Substanz . . . . .	30,3
			100,0

### Kohlensäure.

C. Kayser<sup>1)</sup> beschreibt eine Methode der technischen Darstellung von Kohlensäure, wobei er auch des Verfahrens von Ozouf<sup>2)</sup> gedenkt. Die von ihm empfohlene Methode befolgt man gegenwärtig in Zuckerfabriken, welche die Scheidung des Rübensaftes nach dem Gellinec'schen Verfahren betreiben. Bei diesem Verfahren wird der Rübensaft in den Scheidekesseln mit einer bedeutend grösseren Menge Kalkmilch behandelt, als dies früher der Fall war; auf 1000 Pfd. Saft werden ca. 60 Pfd. Kalkmilch verwendet. Dieser grosse Ueberschuss an kaustischem Kalk muss aber während des Aufsiebens in den Kesseln durch hinzugeführte Kohlensäure neutralisirt und niedergeschlagen werden, wodurch man dann in der Regel schon eine wasserhelle Zuckerlösung erhält. Die zu diesem Verfahren erforderliche bedeutende Menge Kohlensäure wird in folgender Weise aus Kalkstein bereitet. Man bedient sich eines gewöhnlichen Schacht-ofens, wie solche zur Kalkbrennerei jetzt fast allgemein in Anwendung sind, mit in der Peripherie herum liegenden Feuerungen, auf deren Rosten jedoch nur Koks gefeuert wird. Oben ist der Ofen in ähnlicher Weise wie die Hohöfen, bei welchen die Gichtgase abgefangen

1) C. Kayser, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1866 p. 1; Polyt. Centralbl. 1866 p. 761; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 82.

2) Jahresbericht 1865 p. 268.



werden, möglichst hermetisch verschlossen, während seitwärts ein hinreichend weites eisernes Rohr aus dem Schachte abgeleitet und ausserhalb des Raughemäuers nach unten geführt wird. Dieses Rohr mündet zunächst in einen geschlossenen Kasten, welcher Wasser enthält, unter dem Niveau des Wassers; der Kasten ist durch ein oben abgeleitetes Rohr mit dem unteren Theile eines aufrecht stehenden, hermetisch geschlossenen Waschgefässes verbunden, aus dessen oberem Theile wiederum ein anderes Rohr nach unten in ein zweites gleiches Waschgefäss geführt ist, aus dessen oberem Theile endlich die Röhrenleitung zu einer kräftig wirkenden Luftpumpe fortgeleitet ist. Durch deren Thätigkeit wird zunächst die atmosphärische Luft genöthigt, das auf dem Roste entzündete Brennmaterial zu durchstreichen und die Verbrennung zu unterhalten; nächst dem aber folgen die Verbrennungsprodukte, welche schon Kohlensäure enthalten, so wie die durch die Glühhitze aus dem Kalkstein entwickelte Kohlensäure dem Zuge der Pumpe, treten durch das Gichtrohr aus dem Ofenschacht zunächst in den Wasserkasten, wo die mechanisch beigemengten Unreinigkeiten abgesetzt werden, und streichen dann durch die Waschgefässe. Diese Gefässe aber enthalten nicht blos Wasser, sondern sind zum Theil mit rohen Kalksteinbrocken gefüllt. Haben diese wol zunächst nur die Aufgabe, die Gasblasen möglichst zu zertheilen, so sind sie doch auch einer chemischen Action ausgesetzt. Die Verbrennungsprodukte enthalten nämlich immer auch eine ganz geringe Menge schwefliger Säure, welche bei der Berührung mit dem Kalkstein im Wasser sich mit dem Kalk verbindet und einen entsprechenden Antheil Kohlensäure dafür austreibt. Dass diese Einwirkung thatsächlich stattfindet, dafür findet sich der Beweis in dem Umstande, dass, wenn am Schlusse der Campagne die Kalksteine aus den Waschgefässen herausgenommen werden, sie vollständig bröcklig geworden sind und zum Theil selbst zerfallen. Man gewinnt also bei diesem Processe die Kohlensäure, welche durch Verbrennen des Koks entsteht, die Kohlensäure aus dem im Ofen ausgeglühten Kalksteine und zum Theil aus dem Kalksteine in den Waschgefässen, während der gebrannte Kalk für den Betrieb der Zuckerfabrik verwendet oder in anderer Weise verwerthet wird. Die durch die Luftpumpe geförderte Kohlensäure wird unmittelbar in die Scheidekessel gepresst, wo sie ein starkes Aufschäumen veranlasst, so dass bei diesem Verfahren die Scheidekessel einen viel höheren Bord erhalten müssen. Was von der Kohlensäure etwa nicht verbraucht wird, geht durch ein entsprechendes belastetes Ventil ins Freie. Jedenfalls ist dieses Verfahren, wo es darauf ankommt, Kohlensäure in grossem Maassstabe billig herzustellen, und wo die etwaigen Beimengungen von Kohlenoxydgas und Stickstoff indifferent sind, sicherlich allen anderen vorzuziehen; und selbst wo es darauf ankommt, reine Kohlen-

e zu erzielen, würde es modificirt willkommene Dienste thun. ebenfalls wird wegen der nicht zu vermeidenden geringen Beimengung schwefliger Säure bei den aus der Verbrennung von Koks allein gewonnenen Gasen die Methode von O z o u f insofern nicht so absolut vortreflich sein, als diese schweflige Säure einen Theil der Soda in den Waschgefässen zersetzen, und deshalb von einer absoluten Wiedererlangung des ursprünglichen Sodaquantums keine Rede sein kann. Aber liesse sich dies erreichen, wenn man die beiden hier betriebenen Methoden combinirte, indem man die mit Sodalösung getragenen Waschgefässe hinter die Luftpumpe brächte und dann nach der Methode von O z o u f weiter verführe.

An das Vorstehende schliessen sich einige Bemerkungen Bourdillat's<sup>1)</sup> über die Darstellung der Kohlensäure an, welche man beim Zersetzen des Chlorkalkes behufs des Bleichens von Papier (S. 2) angewendet hat. Bei diesen Versuchen hat man Resultate erzielt, die, obwol nicht so befriedigend, als die Theorie es erwarten lässt, doch als ein Fortschritt angesehen werden müssen. Das rationellste Verfahren bestand darin, die bei einem Fabrikationszweig als Nebenprodukt erhaltene Kohlensäure zu verwenden. Bei einem Kalkbrennwerk beträgt die entwickelte Kohlensäure zwar nur 50 Proc. der aus den besten Gase; wegen der aus den Kalksteinen entstehenden Wasserdämpfe, der unverbrannten entweichenden Gase und Luft, ist es aber nicht eine reiche Quelle, aus der man die Säure nur in die Bleichkammer zu leiten braucht. Das Verfahren ist in 2 oder 3 Fabriken angewendet worden, hat aber, da es die Luft für das Athmen vollständig unbrauchbar machte, leider wieder aufgegeben werden müssen. Man hat man die aus den Fabrikschornsteinen entweichende Kohlendioxid zu verwenden gesucht; der grosse Uebelstand war aber, dass das Gas von 300° C. vor der Verwendung abgekühlt und gereinigt werden mussten. Die wenig zuverlässigen Methoden, die man anwandte, verhinderten nicht, dass Kohlentheilchen mit in den Teig eingingen und ihn verunreinigten, und auch bei der besten Reinigung ergab man denselben Uebelstand, wie bei der aus Kalköfen gewonnenen Kohlensäure. Wenn man den Zug durch mechanische Mittel erzeugen könnte, so könnte man die Verbrennungsgase fast vollständig abkühlen und ihre Reinigung sehr vereinfachen. Von allen versuchten Methoden ist die von Paul Didot vorgeschlagene und in dessen Papierfabrik Mesnil angewendete, wenn auch nicht die wirksamste, so doch die einfachste und billigste. Man verbrennt in einem gewöhnlichen Ofen

1) Bourdillat, Bullet. de la société industrielle de Mulhouse 1865 p. 62; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 82.

2) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 303; 1859 p. 560. Wagner, Jahresber. XII.



Steinkohle, indem man eine Saug- und Druckpumpe mit verstellbarem Hub anwendet, die durch ihr Saugen den Zug hervorbringt und durch den Druck die angesaugten Gase in die Reinigungsapparate und dann in die Bleichgefäße befördert. Bei der Feuerung ist nur darauf zu sehen, dass Rauch gebildet und die Entstehung einer Flamme verhindert wird; man befeuchtet die Kohle, die staubförmig sein muss, und giebt sie in einer ziemlich dicken Schicht auf, damit die Luft sie langsam durchdringen kann, ohne der Verbrennung zu entgehen, und man regulirt die Pumpe so, dass die Temperatur niedrig genug bleibt, um die Flammenbildung zu verhindern. Der angesaugte Rauch wird durch ein unten mit Wasser gefülltes Gefäß und dann durch ein Moosfilter gedrückt, wo er die mitgerissenen Kohlentheile absetzt; zuletzt wird er in einem Schlangenrohr noch völlig abgekühlt und dann durch Bleiröhren in das Bleichgefäß geführt, wo er den Papierteig von unten nach oben durchdringt. Die so erhaltene Säure beträgt nur 7 Proc. der entwickelten Gase, rechnet man den Kohlensäuregehalt der Luft zu 0,04 Proc., so müsste das Bleichen theoretisch 175 Mal schneller gehen, als wenn man nur Luft anwendete, in der Praxis findet man nie eine grössere Zeitersparniss als  $\frac{1}{5}$  gegen die gewöhnliche Methode.

### Sauerstoff.

Th. Graham<sup>1)</sup> sucht auf dialytischem Wege Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft darzustellen. Wenn man nämlich Luft durch Kautschuk dialysirt, so tritt Sauerstoff in dem constanten Verhältniss von 41,6 Proc. (anstatt 21 Proc.) hindurch. Der Kautschukverschluss hält also die Hälfte des Stickstoffs zurück und lässt die andere Hälfte mit dem Sauerstoff passiren. So dialysirte Luft entzündet glühende Späne und hält ungefähr die Mitte zwischen dem reinen Sauerstoff und der gewöhnlichen Luft.

Fr. Varrentrapp<sup>2)</sup> macht über Fleitmann-Böttger's Verfahren der Sauerstoffdarstellung<sup>3)</sup> einige Bemerkungen. Die neue Methode gründet sich bekanntlich auf die Beobachtung, dass nach Zusatz von frischgefälltem Kobalt-superoxyd zu einer concentrirten Chlorkalklösung durch Erwärmen auf 70° C. eine regelmässige Entwicklung von Sauerstoffgas eintritt, wobei ohne

1) Th. Graham, Chemical News 1866 XIV p. 88; Compt. rend. LXIII p. 471; Dingl. Journ. CLXXXII p. 307; Chem. Centralbl. 1866 p. 1017.

2) Fr. Varrentrapp, Mittheil. für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig für 1865 1866 p. 72.

3) Jahresbericht 1865 p. 269 u. 270.

dung von chlórsaurem Kali aller Chlórkalk in Chlórcalcium und  
 Sauerstoff zersetzt wird.  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{10}$  Proc. des Superoxydes genügt  
 zur Hervorrufung und Vollendung dieses Processes; man muss aber so  
 eine concentrirte Lösung von Chlórkalk als möglich anwenden und zwar  
 so wasserhelle, weil eine trübe Lösung, wie man sie durch Anrühren von  
 Chlórkalk mit Wasser erhält, stark schäumt. Die concentrirte Chlórkalk-  
 lösung verschafft man sich wie bekannt am besten, indem man  
 1 Thl. Chlórkalk in sein 10faches Gewicht Wasser streut, gut durch-  
 rührt, klar absetzen lässt, mit der hellen Flüssigkeit neue Mengen  
 Chlórkalk auszieht und mit dem zweiten Aufguss von Wasser auf den  
 erst ausgelaugten Chlórkalk auch die zweite und dritte Portion aus-  
 zieht. Die Anwendung von Kobaltsuperoxyd oder auch Nickeloxýd  
 ist dem Verf. nicht bekannt. Der ganze Process verläuft aber genau  
 ebenso, wenn man einige Tropfen einer Auflösung von Kupfervitriol  
 in einer concentrirten Chlórkalklösung setzt, was Heinr. Rose  
 schon vor zwanzig Jahren regelmässig in seinen Vorlesungen zu zeigen  
 pflegte. Ganz klare Chlórkalklösungen steigen beim Erhitzen nicht,  
 aber bei Zusatz von Kobaltchlorid noch von Kupfersalz. Verf. hat  
 aber gefunden, dass, wie H. Reinsch behauptet, die Kupfersalze  
 weniger Sauerstoff entwickeln. Uebrigens macht auch die Anwendung  
 von Kobalt keine nennenswerthen Kosten, da man von dem sich leicht  
 erhaltenden Kobaltsuperoxyd die Chlórcalciumlösung sehr gut ab-  
 ziehen und es immer wieder verwenden kann. Fleitmann hat  
 aber recht, wenn er diese Entwicklungsmethode von Sauerstoff als  
 billiger als die aus chlórsaurem Kali beschreibt. Bei dem  
 niedrigen Preise des Chlórkalks und der leichten und vollständigen  
 Zersetzung auf diese Weise, bei sehr kleinem Brennmaterialverbrauch,  
 Anwendung der billigsten Gefässe, übertrifft die Leichtigkeit dieses  
 Verfahrens fast alle, welche sonst vorgeschlagen worden sind. Ein  
 hölzerner Säureballon zu  $\frac{1}{3}$  mit der Lösung gefüllt, in seinem  
 Korb stehend, in eine Kiste gesetzt, die nur dem Gasleitungsrohr einen  
 Abgang gestattet, sonst geschlossen ist, ausserdem aber durch ein  
 Rohr Dampf aus dem Dampfkessel zugeführt erhalten kann, der durch  
 ein zweites Rohr abgeleitet wird, ist ein Apparat, der schon 1000 bis  
 2000 Liter Sauerstoff liefern kann. Steht kein Dampf zu Gebote,  
 setzt man denselben Ballon in seinem Korb in einen Waschkessel  
 und erhitzt das darin befindliche Wasser zum Kochen. Man bedarf  
 nicht mehr als eine Stunde Zeit, um den Process beendigt zu sehen;  
 das Gasleitungsrohr muss möglichst weit sein. Für die meist kleinen  
 Mengen Sauerstoff, die man im Laboratorium bedarf, bleibt, weil es  
 nicht wesentlich auf die Kosten ankommt, das Verfahren chlórsaurem  
 Kali mit seinem gleichen Volumen gepulverten Braunstein zu  
 verwenden, in einer Retorte über der Gasflamme zu erhitzen, trotzdem



das Bequemste, weil man nicht Zeit mit der Darstellung von Lösungen verliert. Zusatz von Eisenvitriol zu der Chlorkalklösung bewirkt nur eine sehr langsame und geringe Steigerung der Sauerstoffentwicklung, die ja auch beim Kochen von reiner Chlorkalklösung unter gewöhnlichen Umständen schon eintritt.

Bei Versuchen mit Fleitmann's Methode der Sauerstoffdarstellung fand Artlett<sup>1)</sup>, dass feuchtes Eisenoxydhydrat und Kupferoxydhydrat dasselbe Resultat wie Kohlensuperoxyd geben, Eisenoxyd aber eine viel höhere Temperatur erfordert und Kupferoxyd auch durch salpetersaures Kupferoxyd ersetzt werden kann. Mangansuperoxyd giebt weniger Sauerstoff und bildet Uebermangansäure. (Prof. Böttger<sup>2)</sup> bezeichnet Kupferoxyd als wegen seiner Wohlfeilheit empfehlenswerther als Kobaltsuperoxyd; Reinsch gab an, dass man bei Verwendung von Kupfersalzen stärker erhitzen müsse und nicht so viel Sauerstoff erhalte, wie bei Kobalt- oder Nickelsuperoxyd.) Bei Fleitmann's Methode ist die Darstellung der klaren Chlorkalklösung umständlich und zeitraubend; sie kann aber nach F. Stolba<sup>3)</sup> leicht auf folgende Weise umgangen werden: Der Chlorkalk wird mit ein wenig Wasser zerrieben und ihm während des Zerreibens fortwährend Wasser in kleinen Antheilen zugesetzt, bis ein dickflüssiger Brei entsteht; diesen bringt man in einen geräumigen Glaskolben und fügt eine kleine Menge einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd oder Chlorkupfer und hierauf einige erbsengrosse Stückchen Paraffin zu. Beim Erwärmen des Kolbens schmilzt das Paraffin und bedeckt den Brei mit einer Schicht, welche jeder unangenehme und störende Schäumen und Ueberlaufen verhindert; die Gasentwicklung findet sehr ruhig und regelmässig statt. Obgleich alle Methoden der Sauerstoffgewinnung aus Chlorkalk nur eine verhältnissmässig geringe Menge Sauerstoff liefern, so empfiehlt sich doch diese Methode durch Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Darstellung und die grosse Reinheit des erhaltenen Gases; auch ist der Chlorkalk ungemein billig und kommen jetzt an wirksamem Chlor sehr reiche Sorten im Handel vor. A. Winkler<sup>4)</sup> benutzt die von ihm 1863 entdeckte Eigenschaft der kobaltsauren Salze<sup>5)</sup>, in alkalischer Lösung mit Chlorgas zusammengebracht, Sauerstoffgas zu ent-

1) Artlett, Journ. of Franklin Institution 1865 p. 311; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 238.

2) Jahresbericht 1865 p. 270.

3) Fr. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 309; Zeitschrift für Chemie 1866 p. 378; Dingl. Journal CLXXX p. 388; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 238; Polyt. Centralbl. 1866 p. 828; Chem. Centralbl. 1866 p. 750.

4) A. Winkler, Journ. f. prakt. Chemie XCVIII p. 340; Dingl. Journ. CLXXXII p. 111; Chem. Centr. 1866 p. 843; Polyt. Centr. 1866 p. 1397.

5) Journ. für prakt. Chemie XCI p. 340.

wickeln, zur Darstellung von Sauerstoffgas. Ebenso wie alle Kobaltverbindungen giebt auch das schwarze Kobaltoxydhydrat beim Kochen mit Aetzkali die bekannte Lösung des kobaltsauren Kali's. Leitet man nun in eine siedende Kalilösung, welche Kobaltsäure enthält, Chlorgas ein, so scheidet sich zwar unter Sauerstoffentwicklung sofort schwarzes Oxyd ab; dasselbe löst sich aber in demselben Augenblick, in Kobaltsäure verwandelt, wieder auf, um sich gleich darauf aufs Neue abzuscheiden und wieder zu lösen. Dieser Wechsel tritt ohne Unterbrechung so lange ein, als sich noch freies Kali in der Flüssigkeit befindet; er wird gemässigt oder beschleunigt, je nachdem der Strom des zugeführten Chlors ein langsamer oder rascher ist und demgemäss ist auch der Gang der hervorgerufenen Sauerstoffentbindung vollständig von dem der Chlorentwicklung abhängig. Da selbst intensiv gefärbte Lösungen von kobaltsaurem Kali selten mehr als 0,6 Proc. Kobalt enthalten, so beweist dies, dass schon höchst geringe Quantitäten von letzterem zur Uebertragung unendlicher Sauerstoffmengen genügen; denn einmal gebildet, findet die Kobaltsäure nach ihrer Spaltung in Kobaltoxyd und Sauerstoff in der Einwirkung des Chlors auf das freie Kali immer wieder Gelegenheit, sich zu regenerieren, indem der aus dem Kali nascirende Sauerstoff, anstatt unterchlorige Säure zu bilden, sich unablässig mit dem Kohlenoxyd zu Kobaltsäure vereinigt, die durch fernere Mengen Chlor wieder zerlegt und wieder gebildet wird nach dem Vorgange:  $3 \text{ KO} + 3 \text{ Cl} + \text{Co}_2 \text{ O}_3 = 3 \text{ KCl} + 2 \text{ CoO}_3 = 3 \text{ KCl} + \text{Co}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ O}$ .

In der Absicht, das vorstehend beschriebene Verhalten technisch nutzbar zu machen, versuchte der Verf. das Aetzkali durch Kalkhydrat zu ersetzen. Es gelang dies auf das Vollkommenste in folgender Weise: Ein mit Braunstein und Salzsäure beschicktes Gefäss wurde mit einem Kolben in Verbindung gebracht, auf dessen Boden eine durch die eine Durchbohrung des ihn verschliessenden Korkes geführte Schenkelröhre reichte, während die andere Durchbohrung ein Abzugsrohr trug, welches das zu entbindende Sauerstoffgas in eine mit Kalkmilch gefüllte Waschflasche und von da weiter in die pneumatische Wanne führte. Der Kolben selbst wurde zu zwei Dritteln mit dicker Kalkmilch gefüllt, dieser wenige Tropfen Chlorkobaltlösung zugegeben und die Erhitzung eingeleitet. Bald darauf wurde die Chlorentwicklung in Gang gesetzt und sogleich begann die Bildung von Sauerstoffgas, deren Gang ein schnellerer oder langsamerer wurde, je nachdem man viel oder wenig Chlor zuströmen liess. Die Kalkmilch gerieth hierbei in ganz gelindes Schäumen, ohne die geringste Neigung zum Uebersteigen zu zeigen; selbst wenn man die Entbindung des Chlors und somit die des Sauerstoffgases bis zu rapider Schnelle steigerte, ging die Umsetzung ruhig und regelmässig von statten. Gegen Ende



des Versuchs mischte sich dem Sauerstoff wenig Chlor bei, welches in der Waschflasche zurückgehalten wurde, und zuletzt fand sich im Kolben eine klare Lösung von Chlorcalcium und ein Niederschlag von Kobaltoxydhydrat, verunreinigt durch die im Kalke enthalten gewesenem Beimengungen. Die soeben beschriebene Methode zur Darstellung von Sauerstoffgas convergirt im Prinzipie mit dem *Fleitmann'schen* Verfahren, welches auf der Zersetzung einer klaren Chlorkalklösung durch Kobaltoxydhydrat beruht, und sie möge deshalb auch nur als eine Verbesserung des letzteren hingestellt werden. Sie gewährt den Vortheil, in Gefässen von gleichem Rauminhalt bei weitem grössere Mengen von Sauerstoff entwickeln zu können, da man bei ihrer Ausführung statt der dünnen Chlorkalklösung dicke Kalkmilch anwenden kann; sie hat ferner den Vorzug, den Gang der Gasentwicklung beliebig regeln zu können, je nachdem man den Chlorstrom verstärkt oder mässigt, und endlich liegt ein Uebersteigen des Kolbeninhaltes ganz ausser dem Bereiche der Möglichkeit. Letztgenannter Mangel des *Fleitmann'schen* Verfahrens ist übrigens bereits durch *Stolba* (mit Hülfe von Paraffin) beseitigt worden und kommt daher nicht mehr in Betracht. An Orten, wo Braunstein billig zu erlangen ist und Salzsäure als lästiges, beinahe werthloses Nebenprodukt fällt, wird sich die vorbeschriebene Methode, ihrer bequemen Handhabung wegen, besser als irgend eine zur Gewinnung von reinem Sauerstoff im Grossen verwenden lassen, zumal das Gasausbringen, welches sie liefert, ein Drittel mehr als dasjenige beträgt, welches man bei der Zerlegung des Braunsteins durch Glühen erhält. Denn während letzteres Verfahren eine Ausbeute von nur 12 Proc. Sauerstoff giebt, liefert das erstgenannte circa 18 Proc. des angewendeten Mangansuperoxyds. Bei Darstellung von Sauerstoffgas durch Erhitzen von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure macht sich bekanntlich der Uebelstand bemerklich, dass das sich unlöslich abscheidende schwefelsaure Manganoxydul die gläsernen Entwicklungsgefässe sprengt. Diesem Hinderniss kann man leicht und erfolgreich begegnen, wenn man statt des Schwefelsäurehydrats zweifach-schwefelsaures Natron anwendet. Ein Gemenge von 3 Theilen geschmolzenem Natronbisulfat und 1 Theil Braunstein in eine Glasretorte gebracht, schmilzt schon bei der gelinden Hitze einer Weingeistlampe leicht und vollständig zu einer Flüssigkeit, welche continuirlich reines Sauerstoffgas entwickelt. Das gebildete Doppelsalz von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Manganoxydul bleibt bis zum letzten Augenblicke flüssig und erstarrt nach Wegnahme des Feuers, ohne dem Entwicklungsgefässe Schaden zu thun. Da man bei diesem Verfahren ebenfalls das zweite Atom des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs vollständig ausbringt, saures schwefelsaures Natron aber ein überaus billiges Nebenprodukt ist, so

verdient genannte Methode ganz besonders die Beachtung des Technikers. Die Austreibung des Sauerstoffs würde sich im Grossen ohne Schwierigkeit in ähnlichen Gefässen ausführen lassen, wie man dieselben zur Destillation der Salpetersäure anwendet.

Mallet<sup>1)</sup> (in Paris) liess sich in England ein Verfahren patentiren, Sauerstoff durch Zersetzung von Chlorkupfer-Kupferoxyd oder ähnlichen Oxychloriden mittelst Erwärmen darzustellen; der Rückstand von der Operation soll durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wieder in Oxychlorid übergeführt werden. Ch. Tellier<sup>2)</sup> (in Passy) will eine Methode der Sauerstoffdarstellung für technische Zwecke darauf gründen, dass trockene Salzsäure, mit Luft bei Rothgluth über Bimsstein geleitet, zersetzt wird, indem Wasser, Chlor und Stickstoff entstehen, welche letztere beide leicht getrennt werden können; dass andererseits aber Chlor, mit Wasserdampf durch eine rothglühende Röhre geleitet, sich zu Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Der Stickstoff, der sich bei der ersten Operation entwickelt, soll durch rothglühenden Eisenschwamm absorbirt werden. Maréchal und Tessié du Motay<sup>3)</sup> suchen den Sauerstoff aus der Luft zu extrahiren, indem sie chromsaure, mangansaure und übermangansaure Salze bei hoher Temperatur unter Mitwirkung von Wasserdämpfen zersetzen, den Wasserdampf in einem Kühlapparat abscheiden und die zurückbleibenden reducirten Verbindungen durch gleichzeitige Einwirkung von Wärme und trockener Luft wieder oxydiren. Auch Schwefelsäure suchen sie (wie es schon längst Deville und de Lucca<sup>4)</sup> gethan) auf die nämliche Weise zu zersetzen.

An die im letzten Jahresbericht<sup>5)</sup> erwähnte Methode der Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes von Schönbein schliesst sich eine Vorschrift von C. Hoffmann<sup>6)</sup>, nach welcher man reichere Lösungen gewinnt. Nach ihr wird Kalium in einem Porcellantiegel unter Aufblasen von Luft verbrannt, bis man eine an Kaliumsuperoxyd reiche gelblich-grüne Masse erhält, die man in abgekühlte Kieselflussäure oder Weinsäure einträgt. Man gewinnt dadurch Lösungen, welche  $\frac{1}{375}$  Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Wird nicht

1) Mallet, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 258.

2) Tellier, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 78.

3) Maréchal und Tessié du Motay, Bullet. de la société chim. 1866 V p. 398; Chem. News 1866 No. 345 p. 24; Dingl. Journ. CLXXXII p. 252.

4) Jahresbericht 1861 p. 192.

5) Jahresbericht 1865 p. 274.

6) C. Hoffmann, Annal. der Chemie u. Pharm. CXXXVI p. 188; Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 107; Journ. für prakt. Chemie XC VII p. 512.



abgekühlt, so enthalten die Lösungen nur  $\frac{1}{735}$  davon. A. Baudrimont<sup>1)</sup> hat bei seinen Untersuchungen über Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd gefunden, dass es zwei Arten der letzteren giebt; er stellte Wasserstoffsuperoxyd aus Bariumsuperoxyd und solches aus Mangansuperoxyd dar. Beide Modificationen zusammengebracht zersetzen sich (wie die entsprechenden Ozonmodificationen) unter Entwicklung von Sauerstoff. Schönbein<sup>2)</sup> giebt Beiträge zur nähern Kenntniss des Wasserstoffsuperoxyds, ebenso Weltzien<sup>3)</sup>; in beiden Fällen sei auf die Abhandlung verwiesen.

### Graphit.

A. Winkler<sup>4)</sup> sucht den Graphit zu reinigen, indem er denselben feingepulvert mit der gleichen oder doppelten Gewichtsmenge eines Gemisches von Soda und Schwefel nach gleichen Theilen glüht, die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auskocht und auswäscht und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Man könne dadurch aus dem ordinärsten Graphit ein Produkt erhalten, welches beim Verbrennen kaum eine Spur von Asche hinterlässt.

Schlöffel<sup>5)</sup> reinigt den Graphit durch Behandeln mit Salzsäure, Aetznatron, Glühen mit Soda und Waschen mit heissem Wasser.

Ueber die Graphite Böhmens sind Mittheilungen erschienen von V. Noback<sup>6)</sup>, über die von Niederösterreich von J. Preindelsberger<sup>7)</sup> und C. v. Hauer<sup>8)</sup>, endlich über den sibirischen Graphit von Nöggerath<sup>9)</sup>.

1) Baudrimont, Compt. rend. LXII p. 829; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 283; Chem. Centralbl. 1866 p. 848.

2) Schönbein, Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 65.

3) Weltzien, Compt. rend. LXII p. 640; Bullet. de la société chim. 1866 I p. 261, 322; Chemical News 1866 No. 331 p. 159; No. 344 p. 2; No. 345 p. 15.

4) A. Winkler, Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 344; Chem. Centralbl. 1866 p. 846; Dingl. Journ. CLXXXII p. 405; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1417.

5) Schlöffel, Zeitschrift der k. k. geolog. Reichsanstalt 1866 p. 126; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 364.

6) V. Noback, Böhmens Graphit, Prag 1865 J. Satow (im Auszuge Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 387).

7) J. Preindelsberger, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 No. 14 p. 209; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 202.

8) C. v. Hauer, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1866 No. 12; Dingl. Journal CLXXX p. 323; Polyt. Centralblatt 1866 p. 887; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 308.

9) Nöggerath, Berggeist 1865 No. 94; Dingl. Journal CLXXIX p. 162; Polyt. Centralbl. 1866 p. 347; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 83.

*Literatur.*

R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation. Eine technologisch-historische Skizze. Leipzig 1866. O. Wigand.

Der Verf. giebt in seiner Brochüre (auf 69 Seiten) eine geschichtliche Entwicklung der Fabrikation der Soda auf chemischem Wege und namentlich eine Schilderung des Antheils Leblanc's an dem Emporblühen dieses Industriezweiges. Ferner liefert er eine übersichtliche Zusammenstellung aller bisher gemachten Vorschläge zur Sodabereitung aus Kochsalz, aus Glaubersalz, aus Natronsalpeter und aus Natronfeldspath. Den Beschluss macht eine Schilderung der neueren Methoden der Fabrikation von Aetznatron.



### III. Gruppe.

## Chemische Präparate.

#### a) *Anorganische.*

#### Ammoniak und Ammoniaksalze.

Die mehrfach angestrebte Combination der Barytindustrie mit der Darstellung von Ammoniakpräparaten, die unter Anderm durch Vorschläge zur Darstellung von Salmiakgeist aus schwefelsaurem Ammoniak und Aetzbaryt<sup>1)</sup> sich äusserte, ist dadurch erweitert worden, dass Kunheim<sup>2)</sup> in England sich ein Verfahren patentiren liess, kohlen-sauren Ammoniak durch Zersetzen von Salmiak mit kohlen-saurem Baryt darzustellen, wobei *Chlorbarium* als Nebenprodukt auftritt.

J. C. Bell<sup>3)</sup> beschreibt die in England übliche Methode der Fabrikation von kohlen-saurem Ammoniak. Dasselbe wird gegenwärtig in den englischen Fabriken durch Zersetzung eines Gemenges von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak und gewöhnlicher Kreide dargestellt, welches man in Retorten erhitzt und der Sublimation unterwirft<sup>4)</sup>. Zur Darstellung des schwefelsauren Ammoniaks wird das in dem Gaswasser enthaltene Ammoniak benutzt. Das Gaswasser wird nämlich erhitzt und dadurch fast das ganze flüchtige Ammoniak aus ihm ausgetrieben, welches man in Schwefelsäure leitet<sup>5)</sup>.

1) Jahresbericht 1862 p. 253.

2) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 88; Polyt. Centralbl. 1866 p. 620.

3) J. C. Bell, Chemical News 1865 XII p. 303; Dingl. Journ. CLXXX p. 384; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1069.

4) Vergl. Hugo Fleck's Schilderung der Bereitung von kohlen-saurem Ammoniak in P. Bolley, Handbuch der chem. Technologie 1862 Bd. II 2 Gr. p. 135.

5) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 205; 1864 p. 191.

Der Rückstand wird aus den Kesseln herausgenommen und auf kohlen-saures Ammoniak verarbeitet. Man neutralisirt ihn hierzu mit der erforderlichen geringen Säuremenge und dampft in grossen, halbkugeligen, eingemauerten eisernen Pfannen zum Krystallisiren ab. Hat die Lauge den hinreichenden Concentrationsgrad erreicht, so lässt man sie erkalten, wobei sich Krystalle absetzen, oder sie wird noch heiss in besondere Krystallisirbottiche geleitet. Die Mutterlauge wird abgezogen, worauf die inneren Wandungen der Abdampfpfanne mit intensiv schwarzen Krystallen bedeckt erscheinen, welche, wenn Schwefelsäure zum Neutralisiren angewendet wurde, prismatische, bei Anwendung von Salzsäure hingegen kubische Form zeigen. Die Krystalle werden aus der Pfanne herausgeschauelt, mit Mutterlauge abgewaschen, mit Anwendung von Wärme wieder gelöst und in Kühlgefässen umkrystallisirt. Aus dieser zweiten Lösung setzt sich ein reichlicher, hauptsächlich aus fremdartigen, in den Krystallen mechanisch eingeschlossen gewesenen Substanzen bestehender Niederschlag ab. Die Krystalle zeigen nach dem Trocknen eine schmutzig-weiße Farbe; sie sind nun zu dem nächsten Processe, zur Umwandlung in kohlen-saures Salz, fertig. Hierzu dienen gusseiserne Retorten von der Form langer Muffeln und von etwa 7 Fuss Länge und  $1\frac{1}{2}$  Fuss Tiefe, deren Brust rund ist und mittelst einer eisernen, durch Schrauben zu befestigenden Thür verschlossen werden kann. Je drei solcher Retorten werden in Dreieckform zusammen eingemauert und durch dieselbe Feuerung geheizt; sie communiciren mittelst eiserner Röhren mit einer Bleikammer, dem sogenannten Ballon (*balloon*), welcher etwa 6 Fuss Höhe, 8 Fuss Länge und  $2\frac{1}{2}$  Fuss Breite hat. Diese Ballons stehen mit den Retorten in einer Reihe und ruhen auf Gerüsten, an welche sie mit eisernen Bändern befestigt sind. Am Boden jedes Ballons ist ein kleines Rohr angebracht, welches stets offen bleibt; aus demselben entweicht Dampf und tropft während des Betriebes fortwährend eine concentrirte Lösung von kohlen-saurem Ammoniak ab, welche gesammelt und umsublimirt wird. Ohne dieses Sicherheitsrohr würde der Druck im Ballon so bedeutend werden, dass letzterer auffliegen könnte. Das Heizen der Retorten erfordert viel Aufmerksamkeit, denn in Folge zu starker Erhitzung derselben würden schwere Unfälle nicht zu vermeiden sein.

Die Retorten werden in 24 Stunden einmal mit einem Gemenge von kohlen-saurem Kalk (in Form von Kreide) und Ammoniaksalz beschickt. Die Kreide wird vorher auf einer durch die Ueberhitze der Feuerungen erwärmten Eisenplatte scharf getrocknet. Die Retorten werden aber nicht auf einmal und zu gleicher Zeit beschickt, da in vielen Fabriken 5—6 Sätze derselben (jeder aus drei Retorten und einem Ballon bestehend) vorhanden sind; sonst würde die Arbeit zu bedeutend werden und eine zahlreiche Bedienungsmannschaft erforder-



lich sein. Deshalb wird eine Retorte von jedem Satze zu derselben Stunde beschickt, und zwar die erste um 7 Uhr Morgens, die zweite um 11 Uhr Mittags und die dritte um 3 Uhr Nachmittags, sodass in dieser Zeit sämtliche Retorten beschickt worden sind. Die Charge wird in den Retorten mit den langen eisernen Gezähen, welche durch die in den Thüren derselben angebrachten Oeffnungen eingeführt werden, fleissig umgerührt, um die Zersetzung des Gemenges zu befördern. Bevor eine neue Beschickung eingetragen wird, müssen die zu den Ballons führenden Verbindungsröhren gut gereinigt werden, da sie sich sehr leicht verstopfen. Der hauptsächlich aus Chlorcalcium bestehende Rückstand wird in eiserne Laufkarren gekrückt und auf einen unbebauten Platz gestürzt; die neue, sorgfältig abgewogene und möglichst innig durcheinander gemengte Beschickung (gewöhnlich aus 2 Th. Kreide und 1 Th. Ammoniaksalz zusammengesetzt) wird rasch in die Retorte eingetragen, die Thür geschlossen und verstrichen und dann wird gefeuert. Nachdem die Retorten ungefähr 14 Tage lang in Thätigkeit gewesen sind, werden die Ballons geöffnet; das noch mehr oder weniger unreine kohlen saure Ammoniak bekleidet als eine dicke Kruste, an welcher sich gewöhnlich mehrere, meist verschieden gefärbte Schichten unterscheiden lassen, die Seiten, den Boden und die Decke der Ballons. Die Verunreinigungen bestehen zum grössern Theile aus mechanisch mitgerissemem kohlen saurem Kalk und Chlorcalcium. Das Salz wird von den Wandungen des Ballons abgekratzt und letzterer zu einer neuen 14tägigen Campagne in Stand gesetzt. Wenn diese Ballons nicht die genügenden Dimensionen haben, so wird viel Salz mit den Wasserdämpfen fortgerissen, und dadurch werden grosse Verluste herbeigeführt. An jedem Ballon ist ein kleines, mit einem Holzpfropf zu verschliessendes Schauloch angebracht, durch welches der Gang der Sublimation beobachtet werden kann.

Das unreine Salz wird in die Umsublimirungspfannen gebracht. Diese sind eiserne, etwa 16 Fuss lange und  $2\frac{1}{2}$  Fuss tiefe, am Boden 2 Fuss 7 Zoll, am obern Rande dagegen nur 2 Fuss weite Behälter, welche mit zwei eisernen Platten verschlossen werden. Jede dieser Platten ist mit vier, 1 Fuss im Durchmesser haltenden und 1 Fuss von einander entfernten Oeffnungen versehen, über welche konisch geformte Bleigefässe, die Helme oder Recipienten, mit flacher Decke gestellt werden. Ein solcher Helm besteht aus einem Bleiblech, dessen beide Enden durch Krampen und Keile zusammengehalten werden und auf welches oben eine runde Scheibe von Bleiblech auflutirt ist; sie sind ungefähr 2 Fuss hoch. Die eisernen Sublimirgefässe sind in Mauerwerk eingelassen und an jedem Ende mit einer Feuerung versehen. Sie werden alle 14 Tage beschickt; erst wird eine bestimmte Menge Wasser in sie gegossen, dann wird das umzusublimirende koh-

re Ammoniak eingetragen. Darauf werden die Helme oder Recipienten auf die entsprechenden Oeffnungen der Deckel auflutirt und wieder schwach angefeuert. Die Regulirung der Temperatur erfordert grosse Aufmerksamkeit; denn da das Salz zwischen 49 und 50° C. sublimirt, so darf die Wärme nicht zu hoch gesteigert werden. Am Ende stehenden Recipienten ist ein kleines verschliessbares Loch angebracht, durch welches man beobachten kann, ob die Temperatur zu hoch ist, in welchem Falle das Feuer gedämpft wird; diesem Zwecke wird gewöhnlich ein Thermometer angewendet. In der viereckigen eisernen Pfannen werden auch wol einzelne Kirtöpfe mit Hauben oder Helmen von Blei angewendet, welche einzeln eingemauert und durch den Abzugscanal des Retortenofens oder in ein Wasserbad gestellt werden. Nach Verlauf von 14 Stunden sind die bleiernen Recipienten mit einem dicken Sublimate von reinem kohlen-sauren Ammoniak mehr oder weniger vollständig bedeckt; sie werden abgehoben und durch Lösen der Krampen und auseinander genommen. Da die Aussenseite der erhaltenen Salzkrusten meistens ziemlich schmutzig ist, so wird sie sauber abgeschabt; das Sublimat zerschlagen, in Gefässe (meistens aus Stein) verpackt und so in den Handel gebracht. Die Bleirecipienten werden sorgfältig ausgewaschen und wieder zusammengesetzt. Von der in den Umsublimirpfannen rückständigen Flüssigkeit wird ein kleiner Theil ausgeschöpft, der grössere Theil aber bleibt in denselben zurück. Die Pfannen mit einer neuen Charge von rohem Carbonat bedeckt worden, werden die Recipienten auflutirt und die Operation von Neuem.

G. Lunge<sup>1)</sup> giebt gelegentlich eine Schilderung des in England üblichen Verfahrens der Boraxfabrikation, dass das beim Erhitzen der rohen toscanischen Borsäure (die nach H. Rose<sup>2)</sup> bis 3,76 Proc. Ammoniak enthält) mit calcinirter Soda entstandene kohlen-saure Ammoniak aufgefangen und nach einer Reinigungskammer geleitet werde.

Die durch die Untersuchungen von H. Rose<sup>3)</sup>, Persoz<sup>4)</sup> und W. Melsberg<sup>5)</sup> bekannte Thatsache, dass Ammoniakgas von Chlorammonium aufgenommen und beim Erwärmen wieder abgegeben wird, ist von Knab<sup>6)</sup>, um das Ammoniakgas zu magaziniren und

<sup>1)</sup> G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXI p. 370.

<sup>2)</sup> H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXXII p. 173.

<sup>3)</sup> Poggend. Annal. XX p. 154; LII p. 57.

<sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. XLIV p. 315.

<sup>5)</sup> Poggend. Annal. LVIII p. 151; LV p. 237.

<sup>6)</sup> Knab, Chemical News 1866 No. 331 p. 192; Bullet. de la société chim. 1866 I p. 233; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 178.



leichter zu transportiren. Während stärkster Salmiakgeist nur 20 Proc.  $\text{NH}_3$  enthält, enthalte das präparirte Chlorcalcium 50 Proc. Das durch Erhitzen vom Ammoniak befreite Chlorcalcium könne immer wieder zur Aufnahme von neuem Ammoniak Verwendung finden.

Die im letzten Jahresberichte<sup>1)</sup> bereits erwähnte Ammoniak-gas-Kraftmaschine von A. van Waeyenberch, Ingenieur bei Robert Stephenson & Co. in Newcastle-on-Tyne ist nun ausführlich<sup>2)</sup> beschrieben worden.

### Kochsalz.

E. Reichardt, welcher bekanntlich die erste wissenschaftliche Beschreibung<sup>3)</sup> des Steinsalzbergwerkes Stassfurt lieferte, hat eine neue Schilderung<sup>4)</sup> desselben und die Vorkommnisse in demselben gegeben, wobei er auf F. Bischof's Brochüre<sup>5)</sup> Rücksicht nimmt.

C. v. Hauer u. A. Horinek<sup>6)</sup> beschreiben den Salinenbetrieb zu Hallein und Hall in chemischer Beziehung; C. v. Albert<sup>7)</sup> die Saline Schönebeck.

A. F. Baron Sass<sup>8)</sup> (zu Arensburg auf der Insel Oesel) analysirte das Ostseewasser aus dem grossen Sunde. Spec. Gewicht bei 15,7° C. = 1,00474. Es wurden gefunden

	in 1000 Th. Wasser	in 100 Th. Salz
Chlornatrium . . . .	5,1488	77,247
Bromnatrium . . . .	Spur	Spur
Chlorkalium . . . .	0,0736	1,104
Chlormagnesium . . .	0,6504	9,759
Schwefelsaure Magnesia .	0,3496	5,395
Schwefelsaurer Kalk . .	0,2772	4,158
Kohlensaurer Kalk . . .	0,0487	0,730
Kohlensaure Magnesia . .	0,0991	1,486
Kohlensaures Eisenoxydul	Spur	Spur
Kieselerde . . . . .	0,0179	0,248
Organische Substanz . .	Spur	Spur
	6,6653	100,147

1) Jahresbericht 1865 p. 280.

2) Annal. du Génie civil 1865 Dec. p. 826; Dingl. Journ. CLXXIX p. 346.

3) Jahresbericht 1860 p. 211; 1864 p. 202.

4) E. Reichardt, Archiv der Pharmacie CXXVII p. 22—58.

5) Jahresbericht 1864 p. 202.

6) C. v. Hauer und A. Horinek, Jahrbuch der geolog. Reichsanstalt 1865 XV p. 369; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 268.

7) C. v. Albert, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 48 u. 110.

8) Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 251.

Ch. A. Goessmann<sup>1)</sup> (in Syracuse im Staate New-York) war gütig, der Redaktion die Beschreibung der *Salt Company of Onondaga* zuzuschicken mit den Resultaten der von ihm ausgeführten Analysen der Produkte der berühmten Compagnie. Wir bedauern, wegen Mangel an Raum die Analysen nicht aufnehmen zu können.

Wie bestimmt verlautet, ist von der K. Preuss. Regierung die Aufhebung des Salzmonopols für alle Staaten des Norddeutschen Bundes schon für das Jahr 1867 in Aussicht genommen. An die Stelle desselben wird eine Produktionssteuer von 2 Thlrn. pro cwt. treten, bis andere vermehrte Einnahmen die ganze Salzsteuer entrichten machen. Mit dem Salzmonopol<sup>2)</sup>, das die Armen so ungerecht bedrückt, das Landwirthschaft und Industrie lähmt, sinkt daher eine jener Besteuerungsarten dahin, welche eine antiquirte Finanzkunst ersann, die, ohne Rücksichtnahme auf volkswirtschaftliche Interessen, blindlings die gierige Hand nach Allem ausstreckte, wozu sie habhaft werden konnte. (Die süddeutschen Staaten werden hoffentlich dem anschliessen. D. Red.)

Ed. Preissig<sup>3)</sup> macht Mittheilungen über die Formatisirung des Speise- und Lecksalzes. Bevor er zur Schilderung des einfachen Verfahrens schreitet, wie es sich für die Formatisirung als zweckentsprechend erwiesen hat, weist er auf die Eigenschaften hin, welche einem gut formatisirten Salze zukommen und die man sich bei der Einführung der Manipulation nebst den localen Verhältnissen vor Augen halten muss. Diese sind: *Festigkeit*, welche das Salz nicht bloß zum Transporte, sondern auch zur Lagerung geeignet macht; *Form*, bei welcher die geringste Schwindung stattfindet, und die dem Minutiensalze für den Speisegebrauch je nach den Anforderungen des kaufenden Publikums; *Reinheit*, selbst an den äusseren Flächen. Das bei der Formatisirung zu befolgende Verfahren zergliedert sich nach der Aufeinanderfolge in nachstehende Arbeiten:

a) *Mengung mit süßem Wasser*. Das Salz wird mit kaltem

1) Die der Redaktion von Dr. Goessmann übersandten Brochüren sind: 1) *The Salt Company of Onondaga*, Syracuse 1862; 2) *Report of the Brines of Onondaga* by Ch. A. Goessmann, Ph. Dr., 1862; 3) *Contribution to the Chemistry of the Mineral Springs of Onondaga* by Ch. A. Goessmann 1866. (Letztere Brochüre verdient besonderes Interesse von Seiten der Geologen durch von dem Verf. angestellte Versuche über die Einwirkung von Magnesiacarbonat auf Gyps bei Gegenwart von freier Kohlensäure, ferner bei Gegenwart von Kochsalz, dann über die Einwirkung von Kalkcarbonat auf Chlormagnesium, endlich über die Einwirkung von kohlensaurer Magnesia auf Chlorealcium.)

2) Jahresbericht 1865 p. 308.

3) Ed. Preissig, *Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen* 1865 No. 50; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 41.



süssen Wasser in dem Grade angefeuchtet, als letzteres vom Salze angezogen wird, und die angefeuchtete Masse möglichst gleichförmig gemengt. Die Wassermenge ist nach dem Reinheitsgrade des Salzes und der Formatisierungsart verschieden, indem das unreine Salz mehr Wasser anzieht als das reine, und ebenso bei derselben Beschaffenheit des Salzes zur nachfolgenden Pressung mehr Wasser beigemischt werden muss, als zur Stampfung. Die Anfeuchtung mit warmem Wasser würde schon aus pecuniären Rücksichten nicht anzuwenden sein, ohne Rücksicht auf die Eigenschaft des Salzes, in einer höheren Temperatur nicht in bedeutendem Grade auflöslicher im Wasser zu sein, als in der gewöhnlichen Temperatur.

b) *Festmachung in Formen.* Die Festmachung kann auf zweierlei Art erfolgen, entweder mittelst Stampfung oder durch Pressung, und werden bei der ersten Stöckel-, bei der zweiten Ziegelformen angewendet. Die Stöckelformen sind am geeignetsten von Holztafeln verfertigt und stellen einen abgestumpften Kegel vor, dessen breitere Basis, beim Einfüllen des Salzes nach oben gerichtet, offen ist. Die inneren Flächen sind vollkommen glatt und ist der Boden zum ungehinderten Abflusse des durch die Stampfung etwa frei werdenden Wassers durchlöchert. Sobald das Salz gehörig mit Wasser angefeuchtet und gemengt ist, wird es in die festgestellten Formen lagenweise unter zwei oder drei Mal eingefüllt und mittelst hölzerner, mit Blei ausgefütterter Staucher, der oberste Theil jedoch schliesslich mit starken hölzernen Schaufeln so fest eingestampft, dass das Salz keinen Eindruck vom Daumen mehr annimmt und oben eine glatte, horizontale Fläche bildet. Hierauf werden die Formen auf Unterlagen (beim Minutiensalze zum Speisegebrauche am besten wol von stark verzinktem Eisenblech) vorsichtig umgestürzt und, da die Formen stark verjüngt sind, mit Leichtigkeit abgezogen. Die Salzstöckeln werden dann durch geübte Träger in die Trockenkammern getragen. Diese Art der Festmachung, da sie einfach ist und bei einiger Uebung der Arbeiter rasch von statten geht, dürfte der zweiten Art mittelst Compression vorzuziehen sein und wird vorzüglich bei den deutsch-österreichischen Sudsalinen, wo das nur wenig verschiedene Verfahren der Stöckelerzeugung aus Sudsalz seit langer Zeit in Anwendung steht, leicht Eingang finden. Die Festmachung mittelst Compression kann je nach der Construction der angewendeten Compressionsmaschine, wenn auch nicht wesentlich, verschieden erfolgen. Nach dem bei der Stampfung Gesagten genügt es, hier auf Folgendes aufmerksam zu machen: Der mittelst der Maschine ausgeübte Druck soll ein bedeutender sein — da sonst das formatisirte Salz nicht die zur Uebertragung in die Trockenkammern erforderliche Consistenz erhält — und mit möglichst geringem Kraftaufwande erfolgen. Die Formen

sind, so weit als es angeht, zu verjüngen, um das formatisirte Salz ohne Schwierigkeit herausnehmen zu können und die inneren Formenkanten und Ecken abzurunden und vollkommen glatt zu halten. Da die Maschine und Form wegen des auszuübenden grossen Druckes von Eisen zu construiren ist, so wären dort, wo auch auf die äussere Reinheit des comprimirtten Salzes gesehen wird, die eisernen Formen mit Holz auszufüttern. Bei der Wahl der einen oder der anderen Formatisirungsart dürfte das Verlangen des Publikums maassgebend sein, denn bekanntlich ist die Stöckelform in den deutsch-österreichischen Provinzen bereits so eingebürgert, dass hier die Einführung der Ziegelform schwerlich durchgreifen würde, während andererseits in den Ländern, welche von den Salinen in Siebenbürgen und in der Marmaros mit Salz versehen werden, der Einführung der Stöckelform die ererbte Gewohnheit an die parallelepipedischen Salzformen ein grosses Hinderniss entgegen setzen würde.

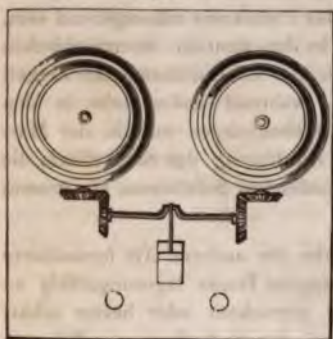
c) *Trocknung.* Das nach einer oder der anderen Art formatisirte Salz muss, um transport- und für längere Dauer lagerungsfähig zu werden, bei einer hohen Temperatur getrocknet oder besser scharf gebrannt werden. Hierzu sind die bei den Sudsalinen zur Dörrung der Salzstöckeln gebräuchlichen Pfieseln oder Dörrkammern mit Pultfeuerung und directer Einwirkung der Flamme vorzüglich zu empfehlen, weil in denselben dem Salz eine so starke Hitze ertheilt wird, dass es zusammensintert oder beinahe zusammenschmilzt und nach erfolgter Dörrung beim Anschlagen klingt. Ueberdies sprechen für sie ein bequemes Ein- und Austragen des Salzes und geringer Brennstoffaufwand. Wo man bei dem Minutiensalz als Speisesalz dem Verlangen nach Formatsalz mit reiner Oberfläche Rechnung zu tragen hat, ist die Construction der Trockenkammern so zu treffen, dass keine directe Einwirkung der Flamme auf das Salz stattfindet. Diesen Zweck erreichen die in Aussee zur Dörrung der Sudsalzstöcke angewendeten Pfieseldörren mit über der massiven Sohle gebildeten und mit Eisenblech oder gusseisernen Platten belegten Leitungen für die Flamme, wo also nur durch die erhitzte Luft getrocknet wird, obwol dabei jedenfalls der Nutzeffect des Brennmaterials vermindert wird. Das im Vorhergehenden geschilderte Verfahren ist jedenfalls mancher Verbesserungen fähig, die sich bei currentem Betriebe von selbst ergeben. Die Kosten, welche sich nach den abgeführten Versuchen auf 7 bis 10 kr. österr. per Centner formatisirten Salzes belaufen, könnten unbezweifelt in der Praxis noch herabgesetzt werden.



## Kalisalze.

Aus der im vorigen Jahresberichte <sup>1)</sup> erwähnten Schilderung von E. Fuchs tragen wir die Beschreibung der Fabrikation von Chlorkalium aus Carnallit in Stassfurt nach, wobei wir eine Bearbeitung von Stromeyer <sup>2)</sup> benutzen <sup>3)</sup>. Aus dem Carnallit

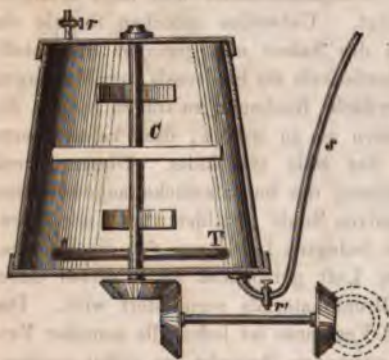
Fig. 21.



wird bis jetzt nur das Chlorkalium gewonnen, das Chlormagnesium lässt man verloren gehen. Das Verfahren besteht aus folgenden Operationen: 1) Auslaugen des Carnallits mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge heissen Wassers, wodurch hauptsächlich nur Chlorkalium und Chlormagnesium gelöst werden, die grösste Menge des Kochsalzes und der schwefelsauren Magnesia aber zurückbleibt; 2) Auskrystallisiren des Chlorkaliums durch Abkühlung; 3) Abdampfen und Abkühlung

der Mutterlauge, wodurch eine zweite Krystallisation von Chlorkalium erhalten wird; 4) nochmaliges Abdampfen und Abkühlung der Mutterlauge, wo

Fig. 22.



das Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium ( $\text{KCl}, 2 \text{Mg Cl} + 12 \text{HO}$ ), künstlicher Carnallit, erhalten wird, welcher dann ebenso wie der natürliche verarbeitet wird; 5) Auswaschen des Chlorkaliums, Trocknen und Einpacken.

1) Auslaugen des Carnallits. Der Carnallit wird aus den Wagen sogleich in

1) Jahresbericht 1865 p. 290.

2) Mitth. d. hannov. Gewerbevereins 1866 p. 186; Dingl. Journ. CLXXXI p. 376; Polyt. Centr. 1866 p. 1405; Chem. Centr. 1867 p. 13. (Auch ist die Fortsetzung der Abhandlung von L. Joulin [Jahresbericht 1865 p. 291] erschienen. Siehe Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 98, Sept. p. 177.)

3) Ein beachtenswerther Aufsatz über den mercantilen Theil der Stassfurter Kalisalzindustrie findet sich im Berggeist 1865 No. 91; Dingl. Journ. CLXXIX p. 480.

eiserne Auslaugegefäße gebracht und mit  $\frac{3}{4}$  seines Gewichts von Wasser, welches zum Waschen von Chlorkalium gedient hat und viel Salz und etwas Chlorkalium enthält, übergossen und dann durch ringförmiges Rohr *T* (Fig. 23) Dampf von  $120^{\circ}$  C. hineingeleitet.

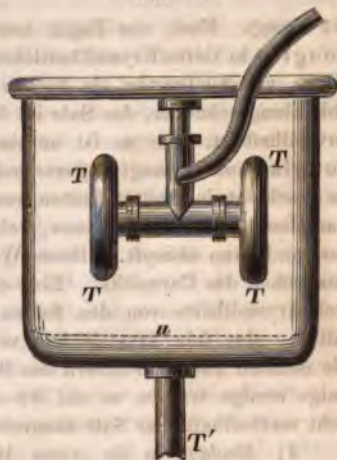
Fig. 23.



In der Fabrik von Grüneberg, wo man den Carnallit in großen Mengen anwendet, fassen die Bottiche nur 2,5 Tonnen Carnallit, welche geöffnet, und ein Arbeiter rührt beständig darin, um die Auflösung zu beschleunigen. In der von Böttcher, welche gemahlene Carnallit verarbeitet, fassen die Bottiche (Fig. 21, 22 u. 23) 20 Tonnen.

Die Bottiche sind mit einem dicht schliessenden Deckel bedeckt, in welchem eine Oeffnung zum Entweichen des überflüssigen Dampfes befindet sich.

Fig. 24.



Eine von einer Dampfmaschine bewegte verticale eiserne Achse *C* mit Armen geht durch die Mitte des Gefäßes und bewegt das Salz beständig umher. Dieser Proceß dauert etwa drei Stunden, worauf die Bottiche zwei Tage ruhig stehen lässt. Die Auflösung ist dann ganz gesättigt und zeigt  $32^{\circ}$  B. Der obere Deckel wird nun geschlossen und der untere *r'* mit einer auswärtigen Röhre *s* geöffnet. Der Dampf drückt die Lösung in diese Röhre nach dem Krystallisationsapparat. Der Rückstand, welcher  $\frac{1}{3}$  des angewendeten Carnallit betrügt, wird noch ein oder zwei Mal mit Wasser ausgelaugt. Seine Zusammensetzung schwankt etwas, ist reicher an Chlorkalium, wenn man Stücke, ärmer wenn man Pulver anwendet. Er enthält nach

	Bischof Grüneberg	
Schwefelsaure Magnesia . . . . .	33,9	30,35
Chlornatrium . . . . .	54,1	50,55
Chlorkalium . . . . .	3,1	5
Chlormagnesium . . . . .	3,0	5
Wasser . . . . .	5,6	5
	99,7	95,9



Diese Rückstände wurden bisher fortgeworfen. Man geht aber damit um, daraus durch Auflösen in Wasser und Abkühlen der Lösung unter  $0^{\circ}$  Glaubersalz zu gewinnen.<sup>1)</sup> Grüneberg und Vorster haben auch hierin zuerst die Bahn gebrochen.

Fig. 25.



2) *Krystallisiren und Waschen.* Die Krystallisationsgefässe aus Eisenblech oder Holz sind entweder flache Kästen (Grüneberg) oder hölzerne Fässer von 1,20 Meter Durchmesser und 1,5 bis 1,9 Meter Höhe. Beim langsamen Abkühlen krystallisirt das Chlorkalium mit etwas Kochsalz gemischt und stark mit Chlormagnesium imprägnirt. Das an den Seiten der Gefässe sich ansetzende ist reiner und enthält etwa 70 Proc. Chlorkalium, das Bodensalz unreiner

(55 Proc.). Nach vier Tagen beträgt der Absatz in der Fabrik von Douglas in tiefen Krystallbottichen 7,5 Proc. des Carnallits oder 1500 Kilogr. von 20 Tonnen. In flachen Gefässen (Grüneberg) geht die Abkühlung schneller, das Salz ist feiner, was zu weiterer Verwendung vortheilhaft ist, aber es ist unreiner als das grösser krystallisirte von Douglas und verlangt längeres und sorgfältigeres Auswaschen. Letzteres geschieht in flachen Kästen von Eisenblech mit geneigtem Boden. Man nimmt dazu reines Wasser, welches man eine Stunde darauf stehen lässt und dann abzapft. Dieses Wasser dient, wie oben erwähnt, zum Auskochen des Carnallits. Eine einzige solche Waschung bringt das grob krystallisirte von den Seiten der Gefässe auf 80 Proc. Chlorkalium, das fein krystallisirte verlangt zwei bis drei Waschungen. Die meisten Fabriken liefern das Salz mit diesem Gehalt von 80 Proc., einige wenige treiben es auf 85—87. Ueber diesen Gehalt ist es nicht vortheilhaft, das Salz anzureichern.

3) *Eindampfen der ersten Mutterlauge.* Dieselbe geschieht in eisernen Pfannen von verschiedener Grösse. In der Fabrik der englischen Compagnie dienen dazu zwei sehr grosse von 16 Meter Länge, welche durch die verlorene Hitze eines Dampfkessels erwärmt werden. In anderen werden kleinere von 6—8 Meter direct durch Braunkohlen erhitzt. Letztere kommen in der Nähe von Stassfurt vor und werden

1) Jahresbericht 1865 p. 239, 287, 296.

Tagebau gewonnen. Sie sind sehr billig, 5 Fr. 75 Cts. die Tonne, brennen jedoch ziemlich schwierig und man giebt ihnen einen Zusatz von  $\frac{1}{13}$  bis  $\frac{1}{10}$  ihres Gewichts an Steinkohle, die Tonne auf 16 Fr. zu stehen kommt. Einige Fabriken, namentlich die von Grüneberg, wenden jedoch Braunkohle allein. Da beim Eindampfen reichlich Kochsalz niederfällt, welches am besten festbrennen könnte, so lässt man die Flammen nur seitlich die Wände des Kessels (wie Fig. 25 zeigt) umspielen und rührt beständig mit sich an diesen das Salz nicht festsetzt. Nachdem die Lauge etwa  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens eingedampft ist, zeigt sie  $33^{\circ}$  B. Man lässt sie dann in die Krystallisationsgefäße ablaufen und nimmt das gefallene Salz aus den Pfannen heraus. Es besteht aus 60—65 Proc. Kochsalz, 6 Proc. Chlorkalium und 30 Proc. des Doppelsalzes schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaures Kali ( $\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{O}_3 + 6\text{HO}$ ), das unter dem Namen Schönit oder Pikrotonit<sup>1)</sup> auch fertig gebildet unter den Stassfurter Salzen auftritt. Es wird als Dünger verwandt. In der Fabrik von Douglas, wo ein Teil der Lauge durch die verlorene Hitze des Dampfkessels vorläufig eingedampft wird, gebraucht man 1250 Kilogr. Braunkohle und 120 Kilogr. Steinkohle zum Eindampfen von 22 Kubikmeter Mutterlauge, 15 Liter verdampftes Wasser auf 1 Kilogr. Kohle ergiebt. In diesen Fabriken erhitzt man die Abdampfkessel durch Dampf. Vier Röhren *T* (Fig. 24) liegen dazu parallel den langen Seiten im Kessel und öffnen sich dann in den Raum *U* zwischen dem Kessel und einem umgebenden Mantel. Der unbenutzte Dampf entweicht durch das Rohr *T'*. Die Concentration geht schneller als bei der directen Erhitzung. Die Krystallisation der zweiten Lauge giebt eine neue Quantität Chlorkalium, welches aber nur 50—60 Proc. enthält und 2—3 Operationen erfordert, um auf 80 gebracht zu werden.

4) und 5) *Behandlung der zweiten Mutterlauge, Trocknen und Eindampfen des Chlorkaliums.* Die zweite Mutterlauge wird bis auf  $35^{\circ}$  B. eingedampft, wobei ein ähnliches Salzgemenge, wie bei der ersten Concentration niederfällt, welches mit diesem vereinigt wird. Dieses Gemisch enthält dann gegen 10 Proc. Kali und wird mit Vortheil als Dünger verwandt. Diese concentrirte Lauge giebt nun aber beim Abdampfen nicht Chlorkalium, sondern künstlichen Carnallit ( $2\text{MgCl}_2 + 12\text{HO}$ ), welcher ebenso behandelt wird wie der natürliche, d. h. die Arbeit bei seiner grösseren Reinheit viel einfacher und schneller. Man löst etwa drei Tonnen davon auf einmal in heissem Wasser auf, was drei Stunden erfordert, lässt zwei Stunden ruhig stehen und zapft dann in die Krystallisationsgefäße ab. Da der



künstliche Carnallit nur wenig Kochsalz enthält, so fällt das Chlorkalium viel reiner aus und man kann es durch Auswaschen auf 85 bis 90 Proc. bringen. Darüber hinauszugehen, scheint aber nicht vorthailhaft zu sein. Die Lauge, woraus der künstliche Carnallit krystallisirt, enthält nur noch  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proc. Chlorkalium und wird in den Fluss ablaufen gelassen. Die von dem Wiederauflösen desselben enthält nach Bischof:

Schwefelsaure Magnesia . . . . .	2,5
Chlornatrium . . . . .	0,2
Chlorkalium . . . . .	2,3
Chlormagnesium . . . . .	30,2
Wasser . . . . .	64,2
	99,4

Man lässt sie jetzt noch fortlaufen, ist aber mit Versuchen beschäftigt, daraus Magnesiasalze darzustellen.

Das durch Waschen gereinigte Chlorkalium wird schnell getrocknet, entweder in einem Flammenofen, wo es eine schwache Calcination erleidet, oder auf dem metallenen Boden einer Kammer, welche durch Röhren erhitzt wird, die durch die Feuerluft eines Braunkohlenfeuers geheizt werden. 6 Tonnen Salz werden in 24 Stunden mit 600 Kilogr. Braunkohle von zwei Arbeitern getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Salz zerdrückt, gesiebt und in Fässer von Tannenholz gepackt, welche etwa 500 Kilogr. enthalten. Sie werden dann in der Fabrik selbst auf Waggonen der Magdeburger Eisenbahn geladen und nach den verschiedenen europäischen Märkten versandt.

Um einen Begriff von der Bedeutung der dortigen Chlorkaliumfabriken zu geben, folgt hier eine kleine Tabelle mit den Angaben, welche Fuchs von drei derselben erhalten konnte:

	Fabrik der engl.		
	Compagnie 1863.	Grüneberg 1864.	Douglas 1864.
Anlagekosten . . . . .	160,000 Frcs.	—	200,000 Frcs.
Carnallit täglich verarbeitet . . . . .	40 Tonnen	50	40
Anzahl der Arbeiter . . . . .	36	45	40
Auflösungskessel . . . . .	2 grosse	13 kleine	2 grosse 1 kleiner
Krystallgefässe . . . . .	36	70	60—70
Braunkohle tägl. verbraucht . . . . .	12	40	
Steinkohle . . . . .	1		
Concentrationskessel . . . . .	2 grosse	8 kleine n. 1 Cisterne	2 gr. mit directem Feuer, 1 mit Dampf. 1 Cist.
Trockenvorrichtung . . . . .		1 Flammofen	1 Kammer
Verlust an Chlorkalium . . . . .	40 Proc.	33—38	33—34

Ausserdem enthalten alle diese Fabriken Dampfkessel zur Auflösung, Pumpen, Waschkästen und eine oder mehrere kleine Dampfmaschinen. Die Fabrik der englischen Compagnie bildet ein Viereck von etwa

10 Meter Seite und besteht aus 4 neben einander liegenden Räumen, der erste zum Auflösen, der zweite zum Krystallisiren, der dritte zum Concentriren, der vierte für den Dampfkessel. In der Fabrik von Grüneberg betrugen die Produktionskosten von 100 Kilogr. Chlorkalium von 80 Proc. im April 1865:

700 Kilogr. Carnallit à 17,5 Proc. Chlorkalium.	
Verlust zu 33 Proc., die Tonne à 16 Frs. 25 Cent.	11,55 Frs.
1½ Arbeitstage . . . . .	4,125
0,46 Tonnen Braunkohle . . . . .	2,625
Reparaturen . . . . .	0,500
Transport, Emballage . . . . .	0,625
Allgemeine Kosten, Aufsicht . . . . .	0,625
Zinsen des Capitals, 10 Proc. für Immobilien, 15	
für Apparate . . . . .	1,5
	21 Frs. 60 Cent.

Der seitdem eingetretene ermässigte Preis des Carnallits vermindert aber den Gestehtungspreis zu 18 Fr. 80 Cent. Im Anfang 1863 galten 100 Kilogr. Chlorkalium à 80 Proc. zu Stassfurt 40 Fr., im Januar 1865 war der Preis auf 29 Fr. gefallen und gegen Ende desselben Jahres auf 18 Fr. 70 Cent., also weniger als der Selbstkostenpreis. (Gegenwärtig beträgt er noch nicht 15 Fr.) Dies erklärt sich nur daraus, dass man auf die Amortisation des Capitals verzichtet oder dass die Nebenprodukte noch einen Vortheil abwerfen. Die heftigste Concurrenz der 18 rivalisirenden Fabriken wird sie nöthigen, jeden möglichen solchen Nebengewinn aufzusuchen und auch wol die Gewinnung des Chlorkaliums zu vervollkommen, wovon jetzt noch der dritte Theil verloren geht. (Nach gütiger Mittheilung des Herrn F. Michels betrug der Debit der beiden Salzwerke im Jahre 1865:

	Stassfurt	Leopoldshall
Kalisalze (incl. Kieserit u. Kainit)	735,963 Ctr.	1,124,738 Ctr.
Boracit . . . . .	159 "	9 "
	736,122 Ctr.	1,124,747 Ctr.
Steinsalz . . . . .	883,590 "	
	1,619,712 Ctr.	

nur für den eigenen Bedarf von Anhalt. D. Red.)

G. Lunge<sup>1)</sup> beschreibt die fabrikmässige Darstellung von reiner Potasche, wie sie in einer Fabrik in Lancashire ausgeübt wird. Man stellt dort wöchentlich 20—30 Tonnen à 20 Ctr. dar. Die Potasche ist dort nicht, wie in Deutschland, fast nur Laboratoriums- oder pharmaceutischer Artikel, sondern wird ganz und gar von Flintglasfabrikanten in Anspruch genommen. Das englische Flintglas verdankt seine bewunderungswürdige Farblosigkeit

1) G. Lunge, *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 393.



wol nicht allein der Anwendung von Bleiglas überhaupt, sondern im Speciellen auch der Verwendung ganz reiner Materialien. Das hier in Rede stehende ist reines krystallisirtes kohlensaures Kali mit 16 bis 18 Proc. Wassergehalt, was nicht ganz 2 Aeq. Krystallwasser entspricht; das zweite Aequivalent wird durch die Hitze bei der Fabrikation schon theilweise ausgetrieben. Das Salz erscheint in kleinen Würfeln, etwa wie das gereinigte Stassfurter Chlorkalium. Als Rohmaterial dient die amerikanische Perlasche; dieselbe hat drei Flammenofen-Operationen zu passiren, bevor sie in dem Schlusstadium anlangt. Zuerst wird sie in einem Flammenofen von der Bauart eines gewöhnlichen Sodaofens geschmolzen und zwar unter Zusatz von Sägespänen, um das ätzende Kali und Schwefelkalium in kohlensaures zu verwandeln. Dies ist also ganz dieselbe Operation, wie sie in den meisten englischen Sodafabriken bei der Soda beobachtet wird. Die geschmolzene Asche wird nun aufgelöst und die Lösung durch Ruhe geklärt, dann von dem Bodensatze klar abgezogen und in einem Flammenofen zur Trockne verdampft; die Masse stellt jetzt ein grauschwarzes Pulver dar. Nun wird sie noch einmal aufgelöst, die Lösung durch Absitzenlassen geklärt und in einem dritten Flammenofen zur Trockne verdampft; jetzt erscheint das Produkt erst weiss. Es wird nun zum dritten Male aufgelöst, so weit verdampft, dass beim Erkalten alles schwefelsaure Kali herauskrystallisirt und die Mutterlauge davon wiederum so lange eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer Krystallmasse mit dem oben erwähnten Wassergehalte erstarrt. So umständlich auch dieses Verfahren scheint, so haben doch viele Versuche an jenem Orte ergeben, dass man keine einzige der beschriebenen Operationen auslassen kann, wenn man hinreichende Reinheit der Potasche erreichen will, und im Uebrigen macht sich das Verfahren auch bezahlt, da die gereinigte Potasche mit 16 Proc. Wassergehalt an die Glasfabrikanten für 36 Pfd. Sterl. per Tonne (12 Thlr. oder 21 Gulden rhein. per Centner oder 50 Kilogr.) verkauft wird.

G. Lunge<sup>1)</sup> beschreibt die (in einer englischen Salpeterfabrik, in der man Natronsalpeter durch Kalilauge in Kalisalpeter überführt, übliche) Fabrikation von Aetzkali aus Chlorkalium, letzteres allerdings nicht ausschliesslich, da auch etwas schwefelsaures Kali von der Kelpverarbeitung in Schottland (*plate sulphate*)<sup>2)</sup> verwendet wird; dieses Salz ist jedoch nicht in hinreichender Menge zu erlangen und man ist hauptsächlich darauf angewiesen, Chlorkalium durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Kali zu verwandeln. Dies geschieht genau in derselben Weise, wie die Umwandlung des Koch-

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXII p. 388.

2) Jahresbericht 1863 p. 278.

in Glaubersalz bei der Sodafabrikation, und in den identischen Ofen und Oefen. Für die Zersetzung des Chlorkaliums scheint höhere Temperatur als für die des Chlornatriums erforderlich zu sein; zwar wurde dies dem Verf. in der betreffenden Fabrik nicht angedeutet und ist dort vielleicht kaum bemerkt worden, weil man sich derselben dicken gusseisernen Schalen wie beim Sodaprocess bedient; aber es liegt die Thatsache vor, dass eine französische Soda-Fabrik, welche ihr Salz in Bleipfannen zersetzt, auch Chlorkalium darin handhaben versucht hatte und durch das Schmelzen der Pfanne verhindert wurde. Das wie auch immer erhaltene schwefelsaure Kali wird nun zunächst in kohlensaures verwandelt, und zwar nach Leblanc's Process, indem es mit Kalkstein und Kohle gemischt in diesen Sodaöfen verschmolzen wird. Es liegt nahe genug, diesen Process überhaupt der Industrie zur Fabrikation von Potasche dienstbar zu machen; aber die langjährigen und kostspieligen Versuche, die in dieser Hinsicht in jener (sehr gut geleiteten) Fabrik gemacht worden waren, hatten zu einem negativen Resultate (1. d. Red.) geführt. Es war überhaupt nur dann möglich, eine brauchbare Handels-Potasche zu erzeugen, wenn man eine bedeutende Menge (bis zur Hälfte) amerikanischer Perlasche mit hineinarbeitete; und auch so war kein befriedigendes Resultat zu erlangen, so dass man die Darstellung von Potasche aus schwefelsaurem Kali wieder einstellte. Der wahre Grund des Scheiterns der Versuche ist dem Verf. nicht bekannt geworden; doch scheint es, als ob die erzielte Potasche ein unansehnliches Ansehen gehabt hätte; man konnte sie nicht, wie Soda, einfach weissbrennen, sondern musste sie auflösen, wieder abkochen und calciniren, und diesen Process sogar mehrfach wiederholen, was natürlich zu kostspielig wurde. Ein ähnliches Verfahren ist sich nur für wirkliche gereinigte Potasche (für Glasfabrikation) bezahlt, welche dann auch wirklich in derselben Fabrik in dem Maassstabe, aber nur aus amerikanischer Perlasche dargestellt wird. Vermuthlich zeigte sich bei den Versuchen über künstliche Potasche bei Leblanc's Verfahren auch der Uebelstand, welchen Leblanc vor einigen Jahren E. Kopp<sup>1)</sup> bei ähnlichen Versuchen beobachtet hat: nämlich die Bildung von Cyankalium, wol auch cyanogenes Kali, welche durchaus nicht gänzlich zu entfernen sind. Wenn es nicht gelungen ist, das schwefelsaure Kali auf rentable Weise in Leblanc's Process in verkäufliche Potasche umzusetzen, so verliert es doch keinem Zweifel und wird durch die Betriebsweise der in Rede stehenden Fabrik ebenfalls erwiesen, dass die Reaction im Flammenofen ganz in derselben Weise wie bei Anwendung von



Glaubersalz vor sich geht, und dass daselbst das schwefelsaure Kali wirklich ebenso gut als das Glaubersalz in kohlensaures Salz verwandelt wird und sich als solches in Lösung bringen lässt; die Schwierigkeiten für die Fabrikation von Potasche fangen eben nur bei der weiteren Behandlung dieser Lösung an. Die Auslaugung der Brode (balls), welche aus dem Ofen kommen, geht in denselben Apparaten mit ruhender Masse und circulirender Flüssigkeit vor sich, wie sie bei der Sodafabrikation dienen. In der That ist bis zu diesem Punkte die ganze Behandlung des Chlorkaliums genau dieselbe, wie die des Chlornatriums, und bleibt auch noch so in dem nächsten Stadium der Kaustificirung der Rohlauge durch Kalk. Dieselbe wird dabei so weit verdünnt, dass eine Kalilauge von 1,070 bis 1,075 spec. Gewicht entsteht. Wenn die Aetzlauge vom Kalke getrennt ist, wird sie eingedampft; der Kalk wird nur einmal gewaschen und dann der Austrocknung an der Luft überlassen. Wenn hinreichend trocken, wird er, mit frischem Kalkstein gemengt, zur Herstellung der Leblanc'schen Mischung verwendet; die in ihm noch zurückgehaltene Potasche kommt also dann noch zur Verwerthung. Die Kalilauge selbst wird zunächst, wie in Lancashire auch gewöhnlich die kaustische Sodalauge nach dem von Dale<sup>1)</sup> gegebenen Beispiele, in einem Dampfkessel eingedampft, dann weiter in offenen Pfannen, unter Ausschöpfung der sich ausscheidenden fremden Salze zur Trockne gebracht.

Nach einer Mittheilung von C. Rammelsberg<sup>2)</sup> ist der Kainit<sup>3)</sup> ein Doppelsalz, bestehend aus  $(\text{KCl} + 2 \text{MgO}, \text{SO}_3) + 6 \text{HO}$ . Eine kleine Menge Chlorkalium (etwa  $\frac{1}{9}$ ) ist durch Chlornatrium vertreten, denn die Formel  $\left( \begin{smallmatrix} \frac{8}{9} \text{K} \\ \frac{1}{9} \text{Na} \end{smallmatrix} \right) \text{Cl} + 2 \text{MgO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  verlangt:

Chlor . . . .	14,39
Kalium . . . .	14,05
Natrium . . . .	1,04
Schwefelsäure . .	32,42
Magnesia . . . .	16,21
Wasser . . . .	21,89

Diese Zahlen stimmen mit der von Philipp angestellten Analyse überein. Löst man Kainit im Wasser auf, so krystallisirt das Doppelsalz  $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{MgO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  heraus, welches, weil es in Stassfurt isolirt vorkommt, von E. Reichardt<sup>4)</sup> mit dem Namen

1) Jahresbericht 1863 p. 221.

2) C. Rammelsberg, Archiv der Pharm. CXXVII p. 59.

3) Jahresbericht 1865 p. 297 u. 306.

4) E. Reichardt, Archiv der Pharm. CXXVII p. 46.

Schönit bezeichnet wurde, sonst auch unter dem Namen Pikromerit<sup>1)</sup> bekannt ist<sup>2)</sup>.

Der Carnallit von Maman in Persien<sup>3)</sup> ist von Ad. Goebel<sup>4)</sup> untersucht worden. Die Resultate der Untersuchung führen ebenfalls zu der Formel  $\text{KCl}, 2\text{MgCl} + 12\text{HO}$ . J. Fritzsche<sup>5)</sup> fügt der Goebel'schen Abhandlung einige Bemerkungen bei, die sich vorzugsweise auf die in dem Carnallit eingeschlossenen mikroskopischen Gebilde beziehen.

A. G. Hunter<sup>6)</sup> beschreibt ein neues Verfahren der Potaschefabrikation, welches sich darauf gründet, dass schwefelsaures Kali unter Abscheidung von Aetzkali zersetzt wird, wenn man es unter hohem Druck mit Aetzkalk behandelt.

N. Graeger<sup>7)</sup> beschreibt folgende Methode der Prüfung der Potasche auf Natron<sup>8)</sup>. Man löst 6,911 Grm. (=  $\frac{1}{10}$  Atom) der Potasche zu 100 Kubikcent. in Wasser auf, lässt absetzen, sammelt das Ungelöste auf einem Filter und bestimmt dessen Gewicht nach dem Auswaschen und Glühen. 10 Kubikcent. des Filtrats, 0,6911 Grm. Potasche enthaltend, dienen zur Bestimmung des vorhandenen Alkalis; nach dem Ergebnisse dieses Versuches werden 10 oder 20 Kubikcent. der Lösung durch Salpetersäure neutralisirt, mit etwas einfach-chromsaurem Kali und hierauf mit  $\frac{1}{10}$  salpetersaurem Silber versetzt, bis alles Chlor gefällt ist; aus dem verbrauchten Silber salze wird das Chlor auf Chlorkalium berechnet. Weitere 10—20 Kubikcent. werden mit Salzsäure übersättigt, hierauf durch 5 Kubikcent. oder so viel als nöthig ist, mit Normal-Chlorbariumlösung versetzt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird zum Kochen erhitzt und noch heiss mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak der überschüssige Baryt als kohlensaurer Baryt gefällt. Hierauf wird filtrirt, der Niederschlag auf einem Filter abgewaschen, und dieses mit seinem Inhalte in dasselbe Fläschchen, worin man die Fällung vorgenommen hatte, zurückgebracht und mit ebenso viel Kubikcent. Salpetersäure übergossen, als man Chlorbarium angewendet hatte, etwas erwärmt und nach erfolgter Abkühlung der Ueberschuss der Säure durch Normal-Ammoniak zurückgemessen. Die Anwendung

1) Jahresbericht 1865 p. 307.

2) Man hat nach Obigem Kainit vom Schönit oder Pikromerit zu unterscheiden (vergl. Jahresbericht 1865 p. 306).

3) Jahresbericht 1865 p. 299.

4) Ad. Goebel, Journ. f. prakt. Chemie XCVII p. 6.

5) J. Fritzsche, Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 30.

6) Jahresbericht 1866 p. 126.

7) N. Graeger, Journal für prakt. Chemie XCVII p. 496; Polytechn. Centralbl. 1866 p. 1053; Chem. Centralbl. 1866 p. 551.

8) Jahresbericht 1863 p. 283.



gleicher Volumen Chlorbarium und Salpetersäure vereinfacht sehr die Berechnung; man hat nämlich nur die verbrauchten Kubikcentimeter Ammoniak von denen des Chlorbariums abzuziehen, der Rest von letzterem ist diejenige Menge, welche zur Bildung des schwefelsauren Baryts gedient hatte, und man berechnet unmittelbar das schwefelsaure Kali aus dem Chlorbarium nach dem Verhältnisse  $122,0 \text{ BaCl} = 87,11 \text{ KO, SO}_3$ .

Kennt man den Verbrauch an Normalsäure, die Menge des unlöslichen Rückstandes, des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kalis, so sind alle Elemente zur Berechnung gegeben, um zu erfahren, ob eine Potasche Natron enthalte oder nicht. Innerhalb weniger Stunden lassen sich 3—4 Potaschenanalysen nach dieser Methode ausführen. An einem Beispiele zeigt der Verf. die dabei vorkommende Rechnung. Die Analysen hatten ergeben, dass eine Probe von 6,91 Grm. bestände aus:

0,0589	Grm. Rückstand
0,1827	" Chlorkalium
1,5550	" schwefelsaurem Kali, folglich
5,1134	" kohlsaurem Alkali.

Wären letztere reines kohlsaures Kali, so würden zu ihrer Sättigung 74,0 Kubikcent. Normalsalpetersäure erforderlich gewesen sein. Der Versuch hat aber ergeben, dass 79 Kubikcent. (entsprechend 1,738 Grm. Kohlensäure) nöthig waren, woraus sich ergibt, dass die Potasche Natron, resp. Soda enthalte. Es enthält nun

1	kohlsaures Kali	0,31833	CO <sub>2</sub>
1	"	Natron	0,4151 "

Bezeichnet man mit x und y die Quantität des in dem Salze enthaltenen kohlsauren Kalis, resp. Natrons, so hat man die Gleichungen:

$$0,31833 x + 0,41510 y = 1,7380$$

$$x + y = 5,1134$$

Daraus berechnet sich  $x = 3,9734$  kohlsaures Kali,  $y = 1,1400$  kohlsaures Natron. Demnach ist die procentige Zusammensetzung der analysirten Potasche

Kohlsaures Kali	. .	57,56
" Natron	. .	16,50
Schwefelsaures Kali	. .	22,45
Chlorkalium	. . .	2,64
Unlöslicher Rückstand	. .	0,85
		<hr/> 100,00

Der Verf. hat nun folgende Tabelle berechnet, welche angiebt, wie viel Cubikcent. Normalsalpetersäure 1 Grm. eines Gemenges von kohlsaurem Kali und kohlsaurem Natron erfordert.

		Kubikcent.				Kubikcent.	
KO, CO <sub>2</sub> + NaO, CO <sub>2</sub>		NO <sub>5</sub>		KO, CO <sub>2</sub> + NaO, CO <sub>2</sub>		NO <sub>5</sub>	
1,00 Grm. KO, CO <sub>2</sub>		14,47		0,49 + 0,51 NaO, CO <sub>2</sub>		16,71	
0,99 + 0,01 NaO, CO <sub>2</sub>		14,51		0,48 + 0,52	"	16,76	
0,98 + 0,02	"	14,56		0,47 + 0,53	"	16,80	
0,97 + 0,03	"	14,60		0,46 + 0,54	"	16,85	
0,96 + 0,04	"	14,65		0,45 + 0,55	"	16,89	
0,95 + 0,05	"	14,69		0,44 + 0,56	"	16,93	
0,94 + 0,06	"	14,74		0,43 + 0,57	"	16,98	
0,93 + 0,07	"	14,78		0,42 + 0,58	"	17,02	
0,92 + 0,08	"	14,83		0,41 + 0,59	"	17,07	
0,91 + 0,09	"	14,87		0,40 + 0,60	"	17,11	
0,90 + 0,10	"	14,92		0,39 + 0,61	"	17,15	
0,89 + 0,11	"	14,96		0,38 + 0,62	"	17,20	
0,88 + 0,12	"	15,00		0,37 + 0,63	"	17,24	
0,87 + 0,13	"	15,05		0,36 + 0,64	"	17,28	
0,86 + 0,14	"	15,09		0,35 + 0,65	"	17,33	
0,85 + 0,15	"	15,14		0,34 + 0,66	"	17,37	
0,84 + 0,16	"	15,19		0,33 + 0,67	"	17,41	
0,83 + 0,17	"	15,23		0,32 + 0,68	"	17,46	
0,82 + 0,18	"	15,28		0,31 + 0,69	"	17,50	
0,81 + 0,19	"	15,31		0,30 + 0,70	"	17,55	
0,80 + 0,20	"	15,35		0,29 + 0,71	"	17,59	
0,79 + 0,21	"	15,39		0,28 + 0,72	"	17,63	
0,78 + 0,22	"	15,44		0,27 + 0,73	"	17,67	
0,77 + 0,23	"	15,48		0,26 + 0,74	"	17,71	
0,76 + 0,24	"	15,53		0,25 + 0,75	"	17,76	
0,75 + 0,25	"	15,57		0,24 + 0,76	"	17,80	
0,74 + 0,26	"	15,61		0,23 + 0,77	"	17,84	
0,73 + 0,27	"	15,66		0,22 + 0,78	"	17,89	
0,72 + 0,28	"	15,70		0,21 + 0,79	"	17,93	
0,71 + 0,29	"	15,75		0,20 + 0,80	"	17,97	
0,70 + 0,30	"	15,79		0,19 + 0,81	"	18,02	
0,69 + 0,31	"	15,83		0,18 + 0,82	"	18,06	
0,68 + 0,32	"	15,88		0,17 + 0,83	"	18,10	
0,67 + 0,33	"	15,92		0,16 + 0,84	"	18,15	
0,66 + 0,34	"	15,97		0,15 + 0,85	"	18,19	
0,65 + 0,35	"	16,01		0,14 + 0,86	"	18,23	
0,64 + 0,36	"	16,05		0,13 + 0,87	"	18,27	
0,63 + 0,37	"	16,10		0,12 + 0,88	"	18,32	
0,62 + 0,38	"	16,14		0,11 + 0,89	"	18,36	
0,61 + 0,39	"	16,19		0,10 + 0,90	"	18,40	
0,60 + 0,40	"	16,23		0,09 + 0,91	"	18,45	
0,59 + 0,41	"	16,27		0,08 + 0,92	"	18,49	
0,58 + 0,42	"	16,32		0,07 + 0,93	"	18,53	
0,57 + 0,43	"	16,36		0,06 + 0,94	"	18,58	
0,56 + 0,44	"	16,41		0,05 + 0,95	"	18,62	
0,55 + 0,45	"	16,45		0,04 + 0,96	"	18,66	
0,54 + 0,46	"	16,49		0,03 + 0,97	"	18,71	
0,53 + 0,47	"	16,54		0,02 + 0,98	"	18,75	
0,52 + 0,48	"	16,58		0,01 + 0,99	"	18,80	
0,51 + 0,49	"	16,63		0,00 + 1,00	"	18,84	
0,50 + 0,50	"	16,67					



Die Tabelle vereinfacht die Rechnung folgendermaassen: Die Analyse hat ergeben, wie viel reine kohlensaure Alkalien in der untersuchten Probe von 6,91 Grm. enthalten sind (in obigem Falle 5,1134 Grm.), und ferner, wie viel Kubikcent. Normalsalpetersäure diese erfordert haben (im obigen Falle 79 Kubikcent.). Hieraus berechnet man, wie viel 1 Grm. dieses reinen Rückstandes erfordern würde nach der Proportion

$$5,1134:1 = 79:x; \text{ daraus } x = 15,45.$$

In obiger Tabelle findet man neben der Zahl, welche der so erhaltenen am nächsten kommt, die procentige Zusammensetzung des Potasche- und Sodagemenges (im obigen Falle neben der Zahl 15,44 die beiden Zahlen 78 Proc. Potasche und 22 Proc. Soda, und neben der nächst höhern Zahl [15,48] 77 Proc. Potasche und 23 Proc. Soda, woraus sich für 15,44 Kubikcent. Normalsäure 77,75 Proc. Potasche und 22,25 Proc. Soda ergeben). Hieraus lässt sich nun durch einfache Proportionsrechnung der Procentgehalt der analysirten Probe selbst finden.

### Salpeter.

Cordurié (oder Coudurié) hat zwei Methoden der Darstellung von Kalisalpeter aus Natronsalpeter beschrieben. Nach der *einen*<sup>1)</sup>, die ohne Anwendung von künstlicher Wärme ausgeführt wird, löst man gleiche Aequivalente Natronsalpeter und Chlorkalium in möglichst wenig Wasser und setzt die Lösung in einem flachen Gefässe der Sonnenwärme aus. Es scheidet sich am Tage Chlornatrium aus. Die abgelassene Flüssigkeit setzt während der Nacht Salpeter ab. Mit der Mutterlange, die etwas Chlornatrium enthält, wird, nachdem sie mit neuen Mengen von Natronsalpeter und Chlorkalium versetzt worden, dasselbe Verfahren wiederholt. Nach der *zweiten* Methode<sup>2)</sup> fällt man eine concentrirte Lösung von Natronsalpeter mit Chlorbarium oder Schwefelbarium, zersetzt den Barytsalpeter mit Bleisulfat und führt das Bleinitrat durch Kochen mit schwefelsaurem Kali in Kalisalpeter über, wobei wieder schwefelsaures Bleioxyd erhalten wird. Das nebenbei fallende Barytweiss wird als weisse Farbe benutzt. (Es ist nicht einzusehen, warum nicht, wie es Bolley<sup>3)</sup> vorgeschlagen, der Barytsalpeter *sofort* durch schwefelsauren Kali zersetzt wird. D. Red.)

1) Cordurié, Chemical News 1866 XIII No. 340 p. 276; Bullet. de la société chim. 1866 I p. 312; Dingl. Journ. CLXXXI p. 412.

2) Chemic. News 1866 XIII p. 192; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 178.

3) Jahresbericht 1860 p. 203.

Delafield<sup>1)</sup> sucht (nach einem französischen und englischen Patente) Salpeter als Nebenprodukt der Bleiweissfabrikation darzustellen (siehe *Bleipräparate*).

G. Lunge<sup>2)</sup> giebt eine Beschreibung der in England üblichen Methode der Darstellung von Conversionsalpeter, dessen Fabrikation durch den amerikanischen Bürgerkrieg einen enormen Schwung genommen hat. Wie der Verf. hervorhebt, findet die Umwandlung des Natronsalpeters in England nur mittelst Chlorkalium statt, die einzige Quelle dafür war bisher die Verarbeitung von Kelp; jetzt hat sich das Verhältniss so geändert, dass Stassfurter Chlorkalium bis nach Schottland geht. Die Salpeterfabrikation wird sowohl in Schottland als in England im grössten Maassstabe betrieben. Der Verf. theilt folgendem die Bemerkungen darüber mit, welche er in drei verschiedenen englischen und schottischen Fabriken gemacht habe, bemerkt aber, dass er diese Fabriken noch während des amerikanischen Krieges gesehen hat, in vollster Thätigkeit, gesehen hat; jetzt ist eine davon eingestellt und die anderen haben vermuthlich ihre Operationen eingeschränkt. Als allgemeine Bemerkung und um den Vorzug der englischen gegen die deutsche Salpeterfabrikation (die zuweilen noch kohlensaures Kali aus Schlempekohle anwendet d. Red.) in diesem Punkte hervorzuheben, schickt Verf. voraus, dass nach Hofmann<sup>3)</sup> die Reaktion zwischen Natronsalpeter und Chlorkalium weit vollständiger ist als die mit irgend einem andern Kalisalz, mit alleiniger Ausnahme von Kalihydrat; man wird im Nachstehenden beide Methoden beschreiben finden. In der einen schottischen Fabrik fand folgendes Verfahren. Gereinigter Natronsalpeter (Chilisalpeter) und deutsches Chlorkalium wurden in einem eisernen Gefässe in äquivalenten Verhältnissen und in einer bestimmten Wassermenge aufgelöst, wobei die Temperatur durch Einleiten von Dampf beinahe bis zum Siedepunkte gesteigert wurde. Beim Erhitzen schießt eine sehr reichliche Krystallisation von Kalisalpeter an den Wänden des Gefässes an. Die Mutterlauge enthält fast alles Chlorkalium und nur wenig Salpeter; man pumpt sie aus den Krystallisirbehältern in eine eiserne Kessel von etwa 2 Mtr. Durchmesser, in welchen eingedampft wird. Die Kessel müssen immer sauber und rostfrei gehalten werden; in diesem Falle verunreinigen sie die Laugen nicht. Beim Eindampfen der Mutterlauge scheidet sich fortwährend Kochsalz aus der Flüssigkeit aus, welches man herauskrückt und auf schiefen Ebenen ablaufen lässt, sodass das Ablaufende in den Kessel zurück-

1) Delafield, Chemical News 1866 XIII No. 358 p. 178; Bulletin de la Société chim. 1866 Sept. p. 249.

2) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXII p. 385.

3) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 47.



fließt. Man speist die Kessel immer wieder mit neuer Mutterlauge und gelangt nach einiger Zeit dahin, eine Lösung zu erhalten, in welcher wieder viel Salpeter concentrirt ist, da sich derselbe in der stets siedenden Lösung anhäuft, während das Kochsalz sich natürlich, sowie seine Sättigungsgrenze erreicht ist, fortwährend ausscheidet. Wenn man also so lange fortgearbeitet hat, so lässt man die Lösung wieder in die Krystallisirgefäße laufen und abkühlen; man erhält, wie das erste Mal, eine Krystallernte von Salpeter und eine Mutterlauge, welche ganz der ersten gleicht. Sie wird dann auch der ersten Mutterlauge zugesetzt und mit ihr gemeinschaftlich verarbeitet; es findet kein Zurückstellen irgend welcher Laugen statt, sondern die Arbeit kann in der beschriebenen Weise continuirlich weitergehen. Dieses so einfache Verfahren wird natürlich nur dadurch ermöglicht, dass man von vornherein reine Materialien anwendet. Der umkrystallisirte Natronsalpeter ist fast chemisch rein, und die Hauptverunreinigung des Stassfurter Chlorkaliums besteht nur in Kochsalz, welches für diesen Zweck selbstverständlich durchaus unschädlich ist. Von den so gewonnenen Umsetzungsprodukten wird das Kochsalz nach dem Abtropfen noch etwas mit Wasser gewaschen, um möglichst viel von der anhängenden Mutterlauge zu gewinnen. Eine Verwerthung hat sich für dieses Salz dort noch nicht gefunden; es ist unverkäuflich und wird weggeworfen. Es wurde angegeben, dass die darin zurückbleibenden Reste von Salpeter und anderen Kalisalzen seine Verwendung hindern; diese Reste können freilich nur sehr unbedeutend sein, und in Ländern, wo das Salz einen grössern Werth als in England hat, würde man sicher schon eine Verwendung für jenes Produkt finden. Das eigentliche Fabrikationsprodukt, der Salpeter, bedarf noch der Raffination, bevor er zur Pulverfabrikation tauglich ist. Er wird in der geringsten Menge Wassers in der Siedehitze aufgelöst, die Lösung durch leinene Beutel filtrirt und in langen hölzernen, mit Kupfer ausgeschlagenen Trögen erkalten gelassen, wobei man durch fortwährendes Umrühren mit Stangen die Bildung eines feinen Krystallmehls veranlasst. Dieses Mehl wird dann in hölzernen Trögen mit schiefen Wänden und Doppelboden gewaschen u. s. w. Eine nähere Beschreibung ist unnöthig, weil das Raffinirverfahren und die Gestalt aller Gefäße dazu ganz genau mit der von Knapp in seinem Lehrbuche der chemischen Technologie gegebenen Beschreibung übereinstimmt. Das Waschen des Salpetermehls wird so lange fortgesetzt, bis dasselbe, mit salpetersaurem Silber geprüft, nur noch  $\frac{1}{100}$  Proc. Chlornatrium zeigt, wie es die Pulverfabriken jetzt verlangen. Dann kommt es in die Trockenstuben, deren zwei vorhanden sind, welche übereinander liegen. Sie sind etwa 5 Mtr. hoch und daher so luftig, dass eine künstliche Ventilation nicht stattzufinden braucht. Der Salpeter wird in ihnen auf hölzernen, mit einem Rande

sehenen Tafeln ausgebreitet, welche rings um die Wände herum-  
hen. Die Erwärmung geschieht durch einen auswendig angebrach-  
ten Feuerherd, dessen Flamme in einem gemauerten Canale am Boden  
des Trockenstubes um drei Seiten derselben herumgeht und dann ganz  
auf demselben Wege zurückkehrt; der zweite Canal liegt neben dem  
ersten, jedoch so, dass ein Zwischenraum zwischen beiden vorhanden  
ist, um mehr strahlende Oberfläche zu haben.

In der *andern schottischen Fabrik* ist das Princip der Salpeter-  
fabrikation ganz dasselbe; aber die Gefässe und anderen Einrichtungen  
sind mehr den neueren Ideen und Erfindungen entsprechend, und in  
der That soll auch in dieser Fabrik eine grössere Ausbeute erreicht  
werden. Zur Auflösung des Natronsalpeters und Chlorkaliums dienen  
zwei grosse eiserne bedeckte Kessel. Verf. konnte nicht beobachten,  
wie die Lösung erst einfach durch Erkalten zum Krystallisiren gebracht  
und der ausgeschiedene Salpeter noch einmal aufgelöst wurde, oder ob  
die Lösung aus dem ersten Kessel sofort unter Umrühren krystallisirt  
wurde. Zu dem letztern Zwecke war eine Reihe oblonger schmiede-  
eiserne Gefässe von etwa 1,3 Mtr. Tiefe vorhanden, über welche eine  
horizontale mit der Dampfmaschine in Verbindung stehende Welle hin-  
auf, und in jedem einzelnen Gefässe befand sich eine stehende Rühr-  
elle, welche durch eine einfache Ein- und Ausrückungsvorrichtung in  
Bewegung gesetzt oder stillgestellt werden konnte. Es liegt auf der  
Hand, dass dieses mechanische Umrühren viel wirksamer und für einen  
grossen Betrieb geeigneter ist, als das von Menschenhänden. Das aus-  
geschiedene Salpetermehl wird dann in hölzernen Trögen mit Doppel-  
böden, welche mit Blei ausgeschlagen sind, zum Abtropfen gebracht  
und gewaschen, ganz ähnlich wie in der vorigen Fabrik. Nach Beendi-  
gung des Waschens wird der grösste Theil der anhängenden Flüssig-  
keit durch eine Centrifuge ausgeschleudert und dadurch natürlich sehr  
viel an Zeit, Raum und Feuerung beim Trocknen erspart. Auch in  
dieser Fabrik gingen alle Mutterlaugen wieder vollständig in die Fa-  
brication zurück, obgleich sie nicht gereinigten Chilisalpeter zu ver-  
wenden schienen.

In einer *Fabrik in Lancashire* fand der Verf. ein anderes Verfah-  
ren der Darstellung von Salpeter. Hier wird die zuerst von Land-  
mann<sup>1)</sup> vorgeschlagene Reaction zwischen Natronsalpeter und Aetz-  
kali zu Grunde gelegt, welche sich vollständig zu Kalisalpeter und  
Aetznatron umsetzen, welches letztere dann in fester Form in den Han-  
del gelangt. Zu der Kalilauge von 1,5 spec. Gewicht (die Beschrei-  
bung der Darstellung derselben siehe unter *Kalisalze*) wird eine genau

1) *Jahresbericht 1858* p. 154. (Auch Schnitzer's Verfahren —  
*Jahresbericht 1861* p. 220 — gehört hierher.)  
Wagner, *Jahresber. XII.*



äquivalente Menge von Natronsalpeter zugesetzt und nach kurzer Einwirkung zur Krystallisation gebracht. Den sich ausscheidenden Kalisalpeter trennt man von der Mutterlauge, welche jetzt bedeutend weniger als 1,50 zeigt, dampft diese wieder bis zu demselben spec. Gewicht ein und lässt wiederum erkalten. Man erhält eine zweite Krystallernte von Kalisalpeter; die Mutterlauge ist gewöhnlich so gut wie ganz frei davon und enthält nur caustisches Natron und verunreinigende Salze; zuweilen jedoch ist sie noch so reich an Salpeter, dass man eine dritte Krystallisation desselben vornehmen muss. Was sich während des Eindampfens abscheidet, ist meist kohlensaures Natron, herkommend von dem Chlornatriumgehalte des Handelschlorkaliums, welcher sich natürlich ebenfalls als kohlensaures Salz wiederfindet. Die geringen Mengen unzersetzten Chlorkaliums, Chlornatriums und schwefelsauren Kalks bleiben fast ganz in der Mutterlauge von caustischer Soda zurück. Die letztere wird weiter eingedampft, zuletzt bis zum glühenden Flusse, und überhaupt mit ihr ganz wie gewöhnlich verfahren. Man erlangt jedoch aus ihr nie eine caustische Soda von so schöner weisser Farbe, wie sie sich jetzt häufig im Handel findet, sondern sie behält immer eine schwach bläuliche Färbung.

Der in beiden Krystallisationen erhaltene Salpeter wird in eisernen Gefässen mit kaltem Wasser, resp. früheren Waschwässern, so lange gewaschen, bis er nur noch 0,1 Proc. Chlornatrium enthält; die Waschwässer werden bei den folgenden Operationen in systematischer Reihenfolge weiter verwendet. Den gewaschenen Salpeter löst man in eisernen Kesseln in der Hitze auf und lässt ihn in anderen eisernen Kesseln (wie sie sonst zum Krystallisiren der Soda dienen), erkalten, wobei öfter umgerührt wird, wozu aber nur Handarbeit, keine Maschinenkraft verwendet wird. Das ausgeschiedene Krystallmehl wird von Neuem gewaschen, vermuthlich mit destillirtem Wasser, bis der gewünschte Grad von Reinheit erreicht ist; man will dort bis auf 0,0001 Proc. Kochsalzgehalt herabkommen (?). Trotzdem ausschliesslich eiserne Gefässe in Anwendung sind, findet man doch durchaus kein Eisen im Salpeter; natürlich werden die Gefässe immer vollkommen sauber gehalten. Zum Trocknen des Salpeters dient eine Kammer aus Ziegeln, ganz so gebaut, wie man häufig (und sehr zweckmässig) die Chlorkalkkammern trifft: nämlich in zeltartiger Form, also ein spitzbogiges Gewölbe, vom Boden aus aufsteigend und im Scheitel 2 Meter hoch, sodass ein Mann darin arbeiten kann. Die Breite ist etwa 2 Meter, die Länge 5 Meter. Der Salpeter wird darin auf hölzernen Gerüsten ausgebreitet und durch eiserne Röhren, welche darin herumgeführt sind und die heisse Luft einer Feuerung leiten, wird die Temperatur auf 70° C. gehalten; das Trocknen erfolgt daher sehr schnell. Bezüglich der Salpeterfabrikation aus Chilisalpeter und Chlorkalium

at Lunge noch folgende zuverlässige Angaben über das praktische Verfahren in einer grossen englischen Fabrik erhalten. In einem gussisernen Kessel von etwa 4000 Liter Inhalt werden äquivalente Mengen von Chilisalpeter und Chlorkalium aufgelöst, genau nach der Procentigkeit der jedesmal vorliegenden Handelswaare berechnet. Der Chilisalpeter schwankt in der Regel nur unbedeutend um 96 Proc., aber das Chlorkalium von 60 — 90 Proc.; man nimmt gewöhnlich 1 Ctr. des ersteren und die entsprechend berechnete Menge des letzteren. Zuerst wird das Chlorkalium für sich aufgelöst, bis die Lösung 1,200—1,210 (heiss gemessen) zeigt; dann wird der Chilisalpeter zugesetzt und nun so lange gefeuert, bis die Flüssigkeit 1,500 zeigt; das sich fortwährend ausscheidende Chlornatrium wird, sowie es sich bildet, herausgekrückt und auf einer schiefen Ebene so ablaufen gelassen, dass die Mutterlauge in den Kessel zurückfliesst. Es wird dann noch gewaschen, bis es höchstens  $\frac{1}{2}$  Proc. Salpeter enthält, und auch die Waschwässer werden in den Kessel gegeben. Wenn die Lauge im Kessel auf 1,500 gekommen ist, lässt man sie kurze Zeit absitzen, wobei das niederfallende Salz allen Schmutz mit sich reisst, und lässt dann die klare Lauge nach den Krystallisirgefässen laufen. In der ursprünglichen Patentbeschreibung ist eine Grädigkeit von 1,550 vorgeschrieben; dies zeigte sich aber nicht vortheilhaft, weil bei solcher Concentration die Lauge theils während des Absitzens, theils beim Abaufen schon stark krystallisirte und die Rinnen verstopfte. Die Krystallisirgefässe sind ganz flach, sodass schon nach 24 Stunden die Krystallisation vollständig ist; durch gelegentliches Umrühren erreicht man es, dass die Krystalle so fein wie Bittersalz fallen. Die Mutterlauge wird abgezogen und die Krystalle vollständig abtropfen gelassen. Dann übergiesst man die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie davon bedeckt werden, und lässt dies 7—8 Stunden stehen; hierauf zieht man es ab und überlässt die Krystalle über Nacht dem Abtropfen; am nächsten Tage wiederholt man dasselbe Verfahren noch einmal. Natürlich kann man die Waschungen, wenn nöthig, beliebig oft fortsetzen; aber ein hinreichender Grad der Reinheit wird meist schon nach dem zweiten Male erreicht sein. Die erste Mutterlauge, sowie alle Waschwässer kehren in den ursprünglichen Auflösekessel zurück.

G. A. Scherpf<sup>1)</sup> (in New-York) stellt Kalisalpeter mit Hilfe von Natronsalpeter und Chlorkalium (aus Stassfurt) neben Salzsäure auf folgende Weise dar. In den Vereinigten Staaten steht die Salzsäure immer etwa 50 Proc. höher als die Schwefelsäure (eine Folge des enormen Salzzolles, der die Soda- und Chlorkalkfabrikation in der

1) Nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung des Herrn Scherpf, l. d. Newyork, August 19. 1866.



Union fast unmöglich macht) und wird deshalb sehr häufig direct fabricirt oder aus Chlorbarium und Schwefelsäure (neben Barytweiss) gewonnen. Es ist daher dort vorthellhaft, Chilisalpeter durch Chlorbarium in Kochsalz und Barytsalpeter<sup>1)</sup> überzuführen, aus Stassfurter Chlorkalium durch Destillation mit Schwefelsäure Salzsäure und schwefelsaures Kali darzustellen und letzteres mit dem Barytsalpeter in Kalisalpeter und Barytweiss umzusetzen.

Bailly und Havrez<sup>2)</sup> liessen sich folgende Methode der Salpetergewinnung aus dem Wollschweisse patentiren. Man setzt zu dem Wollwaschwasser Salzsäure und verwandelt das so entstandene Chlorkalium durch Natronsalpeter in Kalisalpeter um.

Behufs der Reinigung des Chilisalpeters schlägt M. Lyte<sup>3)</sup> vor, das rohe Salz zunächst 1—2 Mal umzukrystallisiren, dann eine siedendheisse gesättigte Lösung davon mit 10 Proc. roher Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht zu versetzen. Die Flüssigkeit wird bis zum Erkalten umgerührt und die über dem Krystallmehl stehende Mutterlauge abgessen. Das Krystallmehl wird durch Waschen mit Salpetersäure von 10 Proc. entfernt und dann getrocknet. Auf dieselbe (sehr kostspielige, d. Red.) Weise können Kali- und Barytsalpeter gereinigt werden.<sup>4)</sup>

J. Stinde<sup>5)</sup> theilt seine Erfahrungen über die Darstellung grosser Salpeterkrystalle mit. Er geht dabei von dem bereits einmal raffinirten Salpeter oder dem Produkte der Umsetzung von Kalisalpeter durch Chlorkalium aus. Das Verfahren ist folgendes: In siedendes Wasser wird Salpeter eingetragen, bis die Dichte (heiss bestimmt) 29° B. beträgt. Hierauf setzt man Leim hinzu, dessen Menge sich nach der Qualität des Salpeters richtet. Meist werden auf 1 Ctr. Salpeter (= 50 Kilogr.) wol 50 Grm. Leim genügen. Ist aller Schaum entfernt, so lässt man das Feuer gänzlich ausgehen; der Kessel bleibt sich so lange selbst überlassen, bis sämtliche Flocken, Unreinigkeiten etc. am Boden liegen und die Lauge vollkommen klar erscheint. Zum Ausbringen der Lauge in die Krystallisirgefässe bedient man sich eines grossen kupfernen Schöpflöffels und

1) Vergl. Bolley's Methode der Salpeterfabrikation, Jahresbericht 1864 p. 202.

2) Bailly und Havrez, Bullet. de la société chim. 1866 V p. 317.

3) M. Lyte, Chemical News 1866 XIII p. 64; Monit. scientif. 1866 p. 264; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 158.

4) Das von M. Lyte in Anwendung gebrachte Princip ist das nämliche, welches F. Margueritte — Jahresbericht 1856 p. 113 — zur Reindarstellung gewisser Salze empfohlen hat.

5) J. Stinde, Hamburger Gewerbebl. 1866 p. 9; Polyt. Centralbl. 1866 p. 475; Polyt. Notizbl. 1866 p. 70; Deutsche Illustr. Gewerbezeitung 1866 p. 101.

er hölzernen Rinne, welche vom Kessel in ein Filtrirgestell führt. dem Filtrirgestell hängt ein grosser Spitzbeutel, auf welchem einige grosse Bogen groben (weissen) Filtrirpapiere liegen. Damit die letzteren in ihrer ursprünglichen Lage bleiben, wird ein zweiter grobschiger Spitzbeutel in den ersten gehängt, so dass ein Verschieben des Papiere unmöglich ist. Unter den Spitzbeutel kommt ein Holzbecken zu stehen, der durch untergelegte Klötze so erhöht wird, dass das eine Ende einer darauf gelegten Holzrinne sich genau unter der Mitte des Beutels befindet und genügend Gefälle vorhanden ist, wenn das andere Ende der Rinne auf die Ränder der übrigen Krystallisirbottiche gelegt wird. Das Ausfüllen der Lauge wird von einem Arbeiter besorgt, ein zweiter besorgt die Klarmachung des Filters, von dem es ein zweites in Reserve sein muss, ein dritter trägt Sorge für die richtige Füllung der Krystallisirbottiche. Diese letzteren sind aus Eichenholz angefertigt, haben eine Höhe von circa 0,6 Meter und einen Durchmesser, am Boden 1,15 Meter, am oberen Rande von 1,24 Meter, und sind mit genau schliessendem Deckel von Tannenzug versehen. Diese Bottiche werden bis zur Höhe von 0,52 Meter mit Lauge gefüllt, mit dem Deckel verschlossen und bleiben drei Tage stehen. Nach dieser Zeit ist die Krystallisation beendet. Während dieser Zeit bleibt das Lokal, in dem sich die Bottiche befinden; geschlossen, es muss jede Erschütterung sorgfältig vermieden werden, widrigenfalls nur rauhe, unansehnliche Krystalle zum Vorschein kommen. Sobald die Krystallisation beendet, wird die Lauge vorsichtig abgeschöpft und wieder in den Kessel gebracht, um wieder mit neuem Salpeter verstärkt zu werden. Die Bottiche stülpt man nacheinander einander und lässt die Lauge gehörig ablecken und antrocknen, hierzu sind 18—24 Stunden nöthig. Schliesslich werden die Krystalle durch vorsichtiges Klopfen der Fässer von Aussen abgetrennt und in geeigneten Trockenräumen gänzlich getrocknet. Die Hitze der Trockenräume darf keine zu grosse sein, da sonst die in den Canälen der grossen Krystalle enthaltene Mutterlauge auswittert und die Krystalle trübt.

C. Nöllner<sup>1)</sup> berichtet über ein eigenthümliches (aus Magnesialaborat und Chlormagnesium bestehendes) Salz, das sich aus Chlormagnesialaborat abgeschieden hatte. In dieser Mutterlauge, die aus rohem Chilisalpeter mit Stassfurter Chlorkalium aus Kalialit erhalten war, zeigten sich eigenthümliche Krystalle, und zwar schon nach der Abscheidung noch in den warmen Sommertagen vorigen Jahres. Es war bei der Salpeterfabrikation in Harburg auffallend, dass mit einem Male die erste Krystallisation des Kalisalpeters durch

1) C. Nöllner, Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 89; Polyt. Centralbl. 1866 p. 411.



Auswaschen mit Wasser nicht reiner, sondern immer chlorhaltiger wurde, während doch die Reinigung im Grossen nur durch Auswaschen geschehen kann. Eine so seltsame Erscheinung konnte doch nur in einer schwer löslichen Chlorverbindung ihren Grund haben, was um so auffallender war, da man nur Chlorkalium, Chlornatrium, sowie Chlormagnesium und Chlorcalcium hierbei erwarten konnte. Nach langem vergeblichen Suchen fanden sich aber Krystalle, die das Räthsel lösen sollten. Dieselben enthalten nach einem Versuche 19,23 Proc. Chlor, 7,38 Proc. Magnesium, ferner Borsäure und Natron. In kaltem Wasser ist dieses Salz so schwerlöslich, dass das feingepulverte Salz, 12 Stunden mit kaltem Wasser digerirt, diesem nur 3,6 Proc. Salz abgiebt, woraus sich seine Schädlichkeit bei der Salpetteraffinerie hinreichend erklärt. Die reinen Krystalle lösen sich in warmem Wasser leichter als in kaltem, aber schon weit unter der Kochhitze scheidet sich Magnesiahydrat ab, so dass, wenn die gesättigte Lösung im Kölbchen auf das schnelle Feuer der Gaslampe mit Drahtnetz gesetzt wird, das Kölbchen regelmässig mit Knall in die Luft fliegt, offenbar durch Abscheidung von Magnesiahydrat, Ueberhitzen des Kölbchens und Wasserdampfbildung. Für sich im Platintiegel geglüht, verlieren die Krystalle nach und nach Chlor und hinterlassen 51,25 Proc. in Wasser fast unlöslichen Rückstand. Mit Schwefelsäure gekocht, scheidet die Lösung beim Erkalten reichlich Borsäure in Blättern ab; das Salz, mit wenig Schwefelsäure betupft und in eine Flamme gebracht, ertheilt derselben die grüne Farbe der Borsäure; im Spectralapparat ist ausser den grünen Linien noch eine violette Linie und zuletzt sehr stark die Natronlinie vertreten. Aus der mit Wasser gekochten Lösung, woraus sich kein Magnesiahydrat mehr abscheiden wollte, bildet sich zuletzt, über Schwefelsäure eingedampft, ein Syrup und aus diesem reine mikroskopische Krystalle, welche man sehr leicht für hexagonale Prismen halten könnte; da sie aber das Licht auf keine Weise polarisiren, zeigt sich bald, dass es nur vollkommen durchsichtige Octaeder sind, durch welche die hinteren Octaederflächen durchleuchten und ganz das Bild eines hexagonalen Prismas hervorrufen. Der Verf. vermuthet in diesen Octaedern octaedrischen Borax. Auch die noch unzersetzten Krystalle, wie sie sich aus der Salpeterlauge abscheiden, haben ein hexagonales Ansehen, da diese aber das Licht polarisiren, so geht daraus hervor, dass es wirklich Krystalle prismatischer Natur sind. Die qualitative Analyse (Borsäure, Magnesia und Chlor) liess Krystalle von Stassfurtit (Boracit) vermuthen, allein die Zahlenverhältnisse stimmten nachher eben so wenig wie zu anderen borsäuren Verbindungen, und zu borsaurer Natron-Magnesia, welche Wöhler früher beschrieb, stimmt der Chlorgehalt wieder nicht.

L. Joulin<sup>1)</sup> giebt in seiner Abhandlung über die Stassfurter Kalisalze folgende statistische Notizen über die Salpeterfabrikation, namentlich Frankreichs. Vor ungefähr 15 Jahren kam aller Salpeter, dessen die verschiedenen Länder Europas bedurften, aus Indien, dies war der *exotische* Salpeter. Ein kleiner Theil des Bedarfs ward durch Auslaugen von natürlicher oder künstlicher Salpetererde gedeckt, dies nannte man *einheimischen* Salpeter. Die grosse Zunahme des Pulververbrauchs in Folge des orientalischen Krieges und der Ausführung grosser öffentlicher Arbeiten und die Abnahme der Zufuhr von indischem Salpeter, welche mit einem Ausgangszoll von 15 Frs. auf 100 Kilogr. im Jahre 1856 von dem englischen Gouvernement in Indien angeordnet, coïncidirte, führten die Salpeterfabrikanten darauf, Chilisalpeter in Kalisalpeter umzuwandeln, wobei man sich der Kalisalze aus der Schlempekohle bediente. So entstand die Industrie des *Conversionssalpeters*. Der Export von indischem Salpeter (aus Bombay, Madras, Pegu) betrug

1860	16,460,300 Kilogr.
1861	15,690,150 "
1862	22,162,400 "
1863	20,238,250 "
1864	22,259,840 "
1865	27,244,360 "

und genügte eben den Bedürfnissen der englischen Industrie. Die Salpeterplantagen und natürlichen Salpetergruben produciren noch heutigen Tages einen nicht unbedeutenden Theil des Salpeters in Russland, Schweden und Spanien, sie ist aber auf Null reducirt in Frankreich, Deutschland und in Belgien. Von der Industrie des Conversionssalpeters erheischt jährlich

Deutschland	8,000,000 Kilogr. Salpeter
Frankreich	4,000,000 " "
Belgien	1,000,000 " "
Italien	2,000,000 " "
<hr/>	
15,000,000 Kilogr. Salpeter.	

zu deren Fabrikation 15,000,000 Kilogr. Chlorkalium von 80 Proc. gehören. Rechnet man hierzu die Menge Chlorkalium, welche zur Fabrikation von Alaun, chromsaurem und chlorsaurem Kali erforderlich ist, die man auf 5 Millionen Kilogr. schätzen kann, so hat man 20 Millionen Kilogr. (oder 400,000 Ctr.), welche die europäische Industrie jährlich bedarf. Vor der Erschliessung der Stassfurter Salzlager stammte das Chlorkalium hauptsächlich aus drei Quellen, nämlich:

1) L. Joulin, Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 100; Novbr. p. 359.



von der Jodgewinnung, die in Frankreich . . .	1,500,000 Kilogr.
" " " " Grossbritannien . . .	1,200,000 "
aus der Schlempekohle der Rübenzuckerfabrikation . . .	1,200,000 "
von der Verarbeitung des Meerwassers . . .	400,000 "
	<hr/> 4,100,000 Kilogr.

Chlorkalium. Die Produktion blieb also weit hinter dem Bedarf zurück und die Salpeterfabrikanten mussten neben dem Chlorkalium kohlen-saures und schwefelsaures Kali anwenden. Mit dem Entstehen der Stassfurter Kalisalzindustrie änderte sich die Sachlage, die Produktion von Chlorkalium (zu 80 Proc.) betrug

1862	2,800,000 Kilogr.
1863	10,200,000 "
1864	17,000,000 "
1865	11,000,000 "
1866	24,000,000 "

Diese hatte eine Preisverminderung des Chlorkaliums aus Kelp und Tangen (100 Kilogr., die 50—55 Frcs. kosteten, sind gegenwärtig zu 21 Frcs. zu haben) und eine beträchtliche Preiserhöhung des Jodes zur Folge. Der Preis des Chlorkaliums (zu 80 Proc.) aus Schlempekohle sank von 45—50 Frcs. (1864) auf 17—18 Frcs. (1866) für 100 Kilogr. Die Fabrikation endlich des Chlorkaliums aus dem Meerwasser war nicht mehr lohnend. Der Salpeter endlich, der im Jahre 1862 noch 90 Frcs. (die 100 Kilogr.) kostete, ist gegenwärtig für 60 Frcs. zu haben. Eine weitere Folge der Stassfurter Fabrikation ist eine Entwerthung der Soda und eine Preisverminderung der englischen Ammoniaksalze.

Die Darstellung von salpetrigsaurem Kali, die nach Stromeyer<sup>1)</sup> durch Reduktion des schmelzenden Salpeters mit metallischem Blei, nach Persoz<sup>2)</sup> mit metallischem Kupfer ausgeführt wird, geschieht nach R. Warrington<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Salpeter (7 Th.) mit Stärkemehl (1 Th.). Man trägt das Gemisch beider Körper nach und nach in eine erhitzte eiserne Pfanne ein. Sobald die Masse weiss geworden, lässt man abkühlen. R. Fresenius<sup>4)</sup> erhielt bei einem von ihm angestellten Versuche nach Warrington's Vorschrift ein an Kohlensäure reiches, an Kalinitrit armes Präparat.

1) Jahresbericht 1856 p. 158.

2) Jahresbericht 1864 p. 224.

3) R. Warrington, Journal de pharm. et de chim. 1866 Février p. 147; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 101; Dingl. Journ. CLXXXI p. 334; Polyt. Centralbl. 1866 p. 889 u. 1355 (bis!); Polyt. Notizbl. 1866 p. 176.

4) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 101.

Nach C. Stahlschmidt<sup>1)</sup> erhält man durch Digestion einer gesättigten Lösung von Kalisalpeter mit Zinkpulver salpetrigsaures Kali und freies Kali. Salpetrigsaures Ammoniak erhält man nach O. L. Erdmann<sup>2)</sup> in concentrirter Lösung leicht, wenn man das Kühlrohr eines Liebig'schen Kühlers mit Brocken von Ammoniaksesquicarbonat füllt und die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl sich bildenden rothen Dämpfe oben in das Rohr leitet, worauf eine Lösung des Ammoniaknitrats unten abtropft<sup>3)</sup>.

### Schiesspulver und Aehnliches.

Darapsky<sup>4)</sup> theilt die an verschiedenen Orten gesammelten Erfahrungen über den Zusatz von Barytsalpeter zum Schiesspulver<sup>5)</sup> mit, um dasselbe weniger brisant zu machen. Darunter ist besonders die von Abel in Woolwich ausgesprochene Ansicht von Interesse, dass sich durch Fabrikationsmodalitäten des Pulvers, namentlich stärkere Pressung desselben und gesteigerter Wasserzusatz bei seiner Bereitung, eine langsamere Gasentwicklung bei seiner Verbrennung hervorbringen lasse, ohne dass man deshalb zur Aenderung seiner chemischen Zusammensetzung zu schreiten brauche, welcher letzteren, nach der Vorschrift von Wyanants in Belgien genommen, noch der Umstand entgegenstehe, dass durch Zusatz von Barytsalpeter zum Schiesspulver dasselbe specifisch schwerer werde, zu gleichen Kraftleistungen also schwerere Ladungen erforderlich seien und ausserdem der Baryt die Verbrennungsrückstände dergestalt vermehre, dass Wyanants sein barytisches Pulver anfangs selbst nur als Sprengpulver empfohlen habe.

Ein neues Schiess- und Sprengpulver, das verhältnissmässig harmlos sein soll, wenn es unter anderen Umständen entzündet wird, als unter denen es gebraucht wird, das ferner viel billiger sein und weniger schädliche Dämpfe geben soll, will G. A. Neumeyer<sup>6)</sup> in Döbitz (Sachsen) aus 75 Proc. Salpeter, 18<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Proc. Holzkohle

1) C. Stahlschmidt, Poggend. Annal. CXXVIII p. 466; Dingl. Journal CLXXXII p. 27; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 385 (siehe *Zinkpräparate*).

2) O. L. Erdmann, Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 395; Polytechn. Notizbl. 1866 p. 207; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 348.

3) Nach demselben Principe hat schon Fritzsche (Poggend. Annalen XLIX p. 134) Kalinitrit dargestellt.

4) Darapsky, Dingl. Journ. CLXXXII p. 285.

5) Jahresbericht 1855 p. 111; 1863 p. 315 u. 336.

6) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 48. (Specielle Versuche über den Werth des Neumeyer'schen Pulvers sind beschrieben: Dingl. Journal CLXXXII p. 248 u. 251; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 277.)



und  $6\frac{1}{4}$  Proc. Schwefelblumen darstellen. In einem nicht geschlossenen Raume soll dieses Pulver ruhig und langsam brennen, in einem geschlossenen aber eine ebenso starke explodirende Wirkung wie ein gleiches Volumen gewöhnliches Pulver geben, so dass man also, da sein spec. Gewicht kleiner ist, dem Gewichte nach weniger brauchen würde; durch Druck oder Reibung soll es sich nie entzünden. Dieses Pulver dürfte weder sehr neu (ein von Meyer analysirtes Pulver von Champy bestand z. B. aus 76,3 Proc. Salpeter, 18,9 Proc. Kohle und 4,8 Proc. Schwefel), noch sehr rationell zusammengesetzt sein. Das Schiesspulver von Ehrhardt<sup>1)</sup> in London, das wir bereits im vorigen Jahresberichte<sup>2)</sup> erwähnten, hat folgende Zusammensetzung:

$\alpha$ ) Sprengpulver:	{	1 Th. chlorsaures Kali,
		1 " salpetersaures Kali,
		2 " Gerbsäure oder Catechu,
		4 " Holzkohle.
$\beta$ ) Artilleriepulver:	{	1 " chlorsaures Kali,
		1 " salpetersaures Kali,
		1 " Gerbsäure.
$\gamma$ ) Pulver für Bomben:	{	1 " chlorsaures Kali,
		1 " Gerbsäure.

Als Schiess- und Sprengpulver liess sich P. Nisser<sup>3)</sup> (in Melbourne) folgende Mischungen in England patentiren:

$\alpha$ )  $1\frac{1}{2}$  Th. Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium, 2 Th. doppeltchromsaures Kali,  $10\frac{1}{2}$  Th. überchlorsaures Kali oder Chlorkalium oder ein Gemisch beider,  $44\frac{1}{2}$  Th. Kali- oder Natronsalpeter,  $6\frac{1}{2}$  Th. Pflanzenstoff (*vegetable matter*),  $19\frac{1}{2}$  Th. mineralische und Pflanzenkohle,  $15\frac{1}{2}$  Th. Schwefel.

$\beta$ )  $2\frac{1}{4}$  Th. Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium,  $2\frac{1}{4}$  Th. doppeltchromsaures Kali,  $15\frac{3}{4}$  Th. chlorsaures oder überchlorsaures Kali oder ein Gemisch beider,  $55\frac{1}{2}$  Th. Kalisalpeter, 10 Th. Pflanzenkohle,  $4\frac{3}{4}$  Th. mineralische Kohle,  $9\frac{1}{2}$  Th. Schwefel.

Im Jahre 1863 liessen sich Schäffer und Budenberg<sup>4)</sup> für England ein Sprengpulver patentiren, das aus Kalisalpeter, Natronsalpeter, Schwefel, Holzkohle, „gewöhnlicher“ Kohle und weinsaurem Natron-Kali bestand. Neuerdings<sup>5)</sup> glauben sie nun ein weit kräftigeres Sprengpulver in einem Gemenge von weinsaurem Natron-Kali mit Kalisalpeter, Schwefel und Holzkohle in gewissen Verhält-

1) Jahresbericht 1865 p. 315.

2) Chemical News 1866 No. 332 p. 180; Bullet. de la société chim. 1866 I p. 234; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 178.

3) P. Nisser, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 108.

4) Jahresbericht 1864 p. 226.

5) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 308.

nissen gefunden zu haben und zwar bezeichnen sie als die passendsten Verhältnisse (engl. Patent): 4 Th. weinsaures Natron-Kali, 78 Th. Kalisalpeter, 8 Th. Schwefel und 10 Th. Holzkohle. (Es ist also die „gewöhnliche“ Kohle und der Natronsalpeter durch eine gleiche Menge von resp. Holzkohle und Kalisalpeter ersetzt.)

Eine kräftig explosive Substanz erhält man nach L. Knaffl<sup>1)</sup> auf folgende Weise: Durch Einwirkung von Aetzkali auf Traubenzucker dargestellte Humussäure wird in wässrigem Ammoniak gelöst und die Lösung eingetrocknet; das so erhaltene humussaure Ammoniak bildet eine geruchlose, schwarze, glänzende Masse von muschlichem Bruch. 100 Th. trockenes humussaures Ammoniak werden mit 150 Th. Schwefel, 260 Th. Salpeter, 460 Th. chloresaurem Kalis (jedes für sich zum feinsten Pulver gerieben) mit Gummischleim (1 Th. Gummi, 3 Th. Wasser) zu Teig abgearbeitet, gekörnt und höchst vorsichtig getrocknet. Da dieser Körper durch Hammerschläge und Reibung explodirt, so ist bei der Darstellung desselben die grösste Vorsicht nöthig.

Mit dem von Gebr. Fehleisen zu Graz unter dem Namen Haloxylin<sup>2)</sup> der Industrie übergebenem Sprengpulver sind neuerdings<sup>3)</sup> Versuche in Idria angestellt worden. Zur Ladung der Sprenglöcher wurde halb so viel Haloxylin angewendet, als man sonst Sprengpulver zu nehmen pflegte, und trotz der langsameren Entzündung des Sprengstoffes ist von sämmtlichen in den verschiedensten Gesteinen angestellten Versuchen kein einziger misslungen. Die Wirkung der Schüsse liess nichts zu wünschen übrig; am grössten war dieselbe in festem Gestein, eine Hauptbedingung für gute Wirkung ist aber ein sehr fester Besatz. Rauch war, da man die nöthige Menge Sprengmittel nie ganz trifft, auch nie ganz zu vermeiden; doch war dessen Menge bedeutend geringer als bei gewöhnlichem Sprengpulver und also für die Arbeiter weit weniger belästigend, auch hatte derselbe durchaus keine gesundheitsgefährliche Einwirkung; eine Schwärzung oder Färbung des Gesteines entstand bei keinem Schusse und überhaupt wurden keine Rückstände irgend welcher Art bemerkt. Nach einem längeren Versuche in nicht sehr festem Kalk verhielt sich die Wirkung des Schiesspulvers zu der des Haloxylin wie 1:2,43, die des letzteren betrug also ziemlich das  $2\frac{1}{2}$  fache des Pulvers; dabei stellt sich der Preis desselben in Idria incl. Fracht noch nicht einmal so hoch als der einer gleichen Gewichtsmenge Pulver, so dass die Er-

1) L. Knaffl, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 448; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 308.

2) Jahresbericht 1865 p. 315.

3) Oesterreich, Zeitschrift für Bergwesen 1866 No. 21; Polyt. Centralbl. 1865 p. 783; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 266.



sparniss gegen Pulver ca. 60 Proc. beträgt. Zu bemerken ist noch, dass, entgegen den Angaben der Erfinder, das Haloxylin ebenso stark knallt wie das Pulver und die Schüsse ebenso weit schleudern wie die Pulverschüsse.

Mischt man pulverisirtes feinsalpetersaures Bleioxyd mit rothem Phosphor, so dass das Bleisalz ca. das 3fache vom Gewicht des Phosphors ausmacht, so erhält man nach E. Lesimple<sup>1)</sup> eine Masse, welche durch Schlag oder Reibung ausserordentlich heftig unter starkem Knall und Feuererscheinung explodirt; bei blosser Erhitzung entzündet sich die Masse nur unter Verpuffung, indem ein weisser Rückstand, wahrscheinlich phosphorsaures Bleioxyd, bleibt. Man kann dieselbe allmählig bis über 200° C. erhitzen, ohne dass Explosion stattfindet; sie verliert indessen hierdurch ihre explosive Eigenschaft. Bei diesen Eigenschaften würde die Masse vielleicht Anwendung zur Füllung von Zündhütchen und als Sprengmaterial finden können, zumal da die Darstellung billig (das Pfund ca. 10 Sgr.) und ganz gefahrlos ist. Die Mischung zersetzt sich auch nicht von selbst, da Patronen, welche  $\frac{3}{4}$  Jahre der Luft ausgesetzt blieben, von ihrer explosiven Eigenschaft nichts eingebüsst hatten.

Nach H. Vohl<sup>2)</sup>, der über Lesimple's explosives Gemisch sich eingehend ausspricht und den Umstand namentlich hervorhebt, dass das Gemisch längst bekannt sei und unter Anderem in die Zusammensetzung der Zündmasse der Zündhölzer von Achleitner eintrete, bildet sich, wenn man das Gemisch durch Schlag, Reibung oder Erhitzung zur Verpuffung bringt, ausser Phosphorsäure und phosphoriger Säure, welche beide dampfförmig entweichen, Bleiphosphat und freies Stickgas. Nach Vohl kann diese Mischung *nur* als Zündmasse zu Hölzchen Anwendung finden.

Zur Bereitung der sogenannten Pharaoschlangen<sup>3)</sup> giebt R. Brimmeyr<sup>4)</sup> folgende Vorschrift: Als Quecksilbersalz bedient man sich des salpetersauren Quecksilberoxyds, welches man sich im Moment des Gebrauches bereitet. Die Lösung desselben theilt man in zwei gleiche Theile; man fügt zu dem einen so lange Schwefelcyankaliumlösung, bis der entstandene Niederschlag sich eben wieder gelöst hat, und bringt dann den andern Theil der Quecksilbersalzlösung hinzu, wodurch eine reichliche und vollkommene Fällung entsteht. Als Filter dienen konische Tüten von aufgerolltem Filtrirpapier; als Filtrirgestell ein mit konischen Löchern in Reihen durchbohrtes und

1) Dingl. Journ. CLXXXI p. 413; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 369.

2) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXXII p. 146.

3) Jahresbericht 1865 p. 316.

4) R. Brimmeyr, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 163; Polyt. Centralbl. 1866 p. 413; Polyt. Notizbl. 1866 p. 108.

mit Füßen versehenes Bret. Diese Anordnung bietet den Vortheil, durch vorsichtiges Klopfen und Schütteln den Niederschlag dichter abzusetzen und ohne fernere Berührung zum Trocknen zu bringen. Zum Verkauf werden die vom Papier befreiten Kegel in Zinnfolie eingewickelt. Eine Beimischung von chromsaurem Kali ist ganz unnöthig, sogar nachtheilig.

H. de Parville<sup>1)</sup> bringt geschichtliche Notizen über das griechische Feuer und ausserdem eine Beschreibung der Darstellung von Objecten der Lustfeuerwerkerei.

C. Kuhn<sup>2)</sup> schildert den elektroballestischen Chronographen von le Boulengé. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Ueber Gale's Mittel, das Pulver durch Mischen mit Glaspulver unexplodiv zu machen<sup>3)</sup>, sind sehr verschiedene Ansichten hinsichtlich des Werthes<sup>4)</sup> desselben veröffentlicht worden. Den heutigen Stand der Frage wird man am besten aus folgender Mittheilung der Deutschen Industriezeitung<sup>5)</sup> (die im Wesentlichen einem Vortrage Abel's<sup>6)</sup> entnommen ist) ersehen: „Durch die technischen Zeitschriften machen die fast ausnahmslos lobpreisenden Berichte über des Engländers Gale Verfahren die Runde, Schiesspulver durch Zusatz von Glaspulver unexplodirbar zu machen, und wer noch an dem Werthe der Erfindung zweifelte, der musste bekehrt werden durch die Nachricht, es habe sich in England eine Actiengesellschaft mit bedeutendem Kapital zur Ausbeutung derselben gebildet. Nun, eine Versammlung der Actionäre dieser Gesellschaft hat im vorigen Monat in London stattgefunden und einige auf derselben gefallene Aeusserungen sind charakteristisch genug, um Mittheilung zu verdienen; charakteristisch ist schon, dass keiner der Gesellschaftsdirectoren in der Versammlung anwesend war. Die Erfindung Gale's, für welche derselbe eine Belohnung von 1 Mill. Pfd. Sterl. beanspruchte, ist nicht nur von Piobert (1835) und Fadejeff (1841 und 1844), sondern auch von wenigstens einem halben Dutzend englischer Erfinder schon früher gemacht, von dem grossbritannischen Kriegsministerium schon vor mehr als 10 Jahren im Grossen versucht und von der französischen Regierung für unbrauchbar erklärt worden; Gale's erstes und allein rechtsgültiges Patent lautet auch gar nicht auf Zusatz von Glaspulver, das er thatsächlich verwendet, sondern auf Zusatz von Beinschwarz. Bei

1) H. de Parville, Monit. scientif. 1866 p. 681 u. 691.

2) C. Kuhn, Dingl. Journ. CLXXIX p. 30.

3) Jahresbericht 1865 p. 313.

4) Berggeist 1866 No. 53; Chemical News 1866 No. 348 p. 60; Württemberg. Gewerbebl. 1866 p. 301; Dingl. Journ. CLXXXI p. 157.

5) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 317.

6) Chemical News 1866 No. 344 p. 4; No. 345 p. 18.



Gründung der Gesellschaft wurde angegeben, dass das Glaspulver zu 10 Sh. pro Tonne erhalten und von der Gesellschaft zu 30 Sh. verwerthet werden könne, sodass bei einem jährlichen Verkauf von 20,000 Tonnen ein Gewinn von 20,000 Pfd. Sterl. in Aussicht stehe; es ergab sich aber, dass das Glaspulver selbst in grossen Mengen nicht unter 5 Pfd. Sterl. pro Tonne kostete. Die grössten Schiesspulverfabrikanten Englands verlachten die Idee von Anfang an und erklärten sie für ganz unbrauchbar; die als höchst günstig ausgeschriebenen Versuche, welche die englische Regierung mit Gale's Pulver anstellen liess, wurden nur ausgeführt, um dem ausdrücklichen Wunsche des Herzogs von Cambridge zu genügen, und es ist derselben nicht eingefallen, auch nur eine Tonne des Gale'schen Pulvers zu bestellen, das trotz dieser Versuche weit davon entfernt ist, wirklich unexplodirbar zu sein. Das Absieben des Glaspulvers ist nur für ganz grobes Pulver möglich, für feines praktisch nicht genügend ausführbar und in allen Fällen wird das Pulver dabei ganz wesentlich beschädigt, abgesehen davon, dass das Glaspulver stets Feuchtigkeit anzieht und die Gewehre und Kanonen, in denen Gale's Pulver verwendet wird, stark angegriffen werden. Kurz nach der Ansicht aller Sachverständigen ist die Erfindung, die theilweise einfach als Schwindel bezeichnet wurde, ohne den geringsten Werth, und wenn sie auch Werth hätte, so wäre doch Gale's Patent, als auf eine längst bekannte Sache genommen, völlig werthlos.“

Heeren<sup>1)</sup> stellte Versuche an über das Verhalten explosiver Körper im luftverdünnten Raume. Gewöhnlich findet man unter den zu Versuchen mit der Luftpumpe dienenden Apparaten einen solchen, wo innerhalb des Recipienten ein Flintenschloss mit Stahl und Stein abgedrückt werden kann, um zu zeigen, dass sich das auf der Pfanne liegende Pulver nicht entzündet. Aber dieses Experiment zeigt hauptsächlich nur, dass wegen mangelnden Sauerstoffs die vom Pfannendeckel durch den Stein abgerissenen Stahlspänchen nicht, wie in der Luft, brennen und sprühende Funken erzeugen können, sodass sich das Nichtanbrennen des Pulvers auch von dem Mangel sprühender Funken ableiten liesse, obwol die Stahlspänchen sich, wenn auch nicht in brennendem, so doch in glühendem Zustande befinden, und das Pulver wol entzünden könnten. Im Jahre 1862 sind von Bianchi<sup>2)</sup> Versuche über Verbrennung des Schiesspulvers im luftleeren Raume beschrieben. Er construirte von feinem Platindraht ein kleines Körbchen, füllte dasselbe mit Pulver und brachte unter dem

1) Heeren, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1866 p. 9; Dingl. Journ. CLXXX p. 286; Polyt. Centralbl. 1866 p. 753; Polyt. Notizbl. 1866 p. 138; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 158.

2) Jahresbericht 1862 p. 273.

Recipienten der Luftpumpe mittelst eines galvanischen Stromes den Platindraht zum Glühen. Hier fand nun keine plötzliche Explosion statt, sondern nur ein langsames allmähliges Verbrennen <sup>1)</sup>. Um über diesen Widerspruch zwischen den Bianchi'schen und den vom Verf. früher erhaltenen Resultaten Aufklärung zu erhalten, hat er die Versuche, aber in abgeänderter Art, wiederholt und ausser auf Schiesspulver auch auf andere sehr explosive Körper ausgedehnt. Es wurde dabei die folgende Vorrichtung angewandt: In der Mitte des Tellers einer gut wirkenden Luftpumpe war ein Kork befestigt, dessen obere Fläche eine zur Aufnahme des Pulvers bestimmte kleine Grube enthielt. Die als Recipient dienende Glasglocke war oben mit einer Stopfbüchse versehen, durch welche, luftdicht schliessend, ein Messingrohr hindurchging, welches also auf- und abgeschoben werden konnte. In dieses Rohr waren zwei mit Seide besponnene, ziemlich dicke Kupferdrähte mittelst Siegelack eingekittet, sodass sie vollständig isolirt waren und auch einen luftdichten Verschluss bildeten. Die unteren Enden dieser ziemlich weit in den Recipienten hineinreichenden Drähte enthielten kleine Klemmschrauben, wodurch es leicht war, einen bogenförmig gekrümmten feinen Platindraht einzuspannen, den man bei den Versuchen durch einen elektrischen Strom zum starken Glühen erhitzen konnte. Nachdem der dem Versuche zu unterwerfende Körper in die Grube des Korkes gefüllt und der Recipient darüber gestellt war, brachte man den Zündungsapparat so weit herunter, dass der Platindraht bis zu einer geringen Tiefe in den Körper eingesenkt war, und erzeugte nun die Luftleere. Um übrigens das Herabsenken des Zündungsapparates, der sich des gehörig luftdichten Verschlusses wegen in der Stopfbüchse nur mit ziemlicher Kraftanstrengung verschieben liess, ganz sanft und vorsichtig zu bewirken, diente eine Schraube, die sich gegen das obere Ende des Zündungsapparates stemmte und beim Anziehen denselben herabdrückte. Zu diesem Zwecke war das obere Ende des Rohrs mit einer kleinen Scheibe geschlossen, auf welche die Schraube drückte, während die beiden isolirten Kupferdrähte unterhalb der Scheibe zu beiden Seiten aus dem Rohre hervorstanden und zur Verbindung mit einer kleinen Batterie Klemmschrauben erhielten. Die Zündungsversuche wurden theils mit einem dünnen Platindraht, theils auch mit einem feinen Eisendraht ausgeführt, welcher letztere jedesmal nach Schliessung des Stromes fast augenblicklich zum Schmelzen kam und die Unterbrechung des Stromes bewirkte, wogegen der nicht abschmelzende Platindraht beliebig lange im Glühen erhalten werden konnte. Da es sich gezeigt hatte, dass eine besonders starke Verdün-

1) Auch F. A. Abel hat Versuche über obigen Gegenstand angestellt; vergl. Jahresbericht 1865 p. 313.



nung der Luft nicht erforderlich, so wurde bei den meisten Versuchen die Verdünnung nur so weit getrieben, dass die Differenz des Quecksilberstandes im Luftpumpen- und im freien Barometer etwa 2 Linien betrug, entsprechend einer 168fachen Verdünnung.

a) Versuche mit Pulver. Es diente hierzu ein gewöhnlicher, ziemlich grobkörniges Jagdpulver. Ein Eisendraht schmolz im Pulver ab, ohne es zu entzünden. Nach dem Auseinandernehmen des Apparates zeigten sich die beiden Hälften des Drahtes, soweit sie im Pulver gewesen, mit angeschmolzenen Pulverkörnern bekleidet, die noch nicht zur Verbrennung gekommen waren und beim Berühren mit einem brennenden Körper noch explodirten. Wurde ein Platindraht angewandt und nur kurze Zeit im Glühen erhalten, so war der Erfolg derselbe; dagegen trat bei länger fortgesetztem Glühen eine langsame Verbrennung derjenigen Pulverkörner ein, die den Draht direct berührten, während die übrige Pulvermasse sich ganz ruhig verhielt. Wurde dagegen der Platindraht so weit in das Pulver eingesenkt, dass er bis auf die tiefste Stelle der Grube hinabreichte und länger im Glühen erhalten, so kam nach und nach das ganze Pulver in dem Maasse, wie es sich herabsenkte und mit dem glühenden Draht in Berührung trat, zur langsamen Verbrennung. Es zeigte sich hier also, dass eine plötzliche Explosion des Pulvers im luftverdünnten Raume überhaupt nicht hervorgebracht werden kann, denn ein kräftigeres Zündungsmittel als die Berührung mit schmelzendem Eisen möchte wol kaum existiren. Wenn aber auch durch länger fortdauernde Berührung mit einem glühenden Platindraht die Pulverkörner allmählig verbrennen, so findet doch keine Mittheilung der Verbrennung von einem Pulverkorn zum andern statt. Bei den Versuchen von Bianchi lag das Pulver in einem Körbchen von Platindraht, welches zum Glühen gebracht wurde; es befand sich also der Draht *unter* dem Pulver, weshalb ebenso, wie bei des Verf. schon angeführtem Versuche, das ganze Pulver allmählig zur Verbrennung kam. Aber eben aus diesem Grunde ist ein solcher Versuch weniger instruktiv als ein solcher, wo die Zündung *von oben* bewirkt oder vielmehr versucht wird.

b) Versuche mit dem weissen Pulver von Augendre<sup>1)</sup>, bestehend aus chloresaurem Kali, Blutlaugensalz und Zucker. Dieses an Schnelligkeit und Heftigkeit der Verbrennung das gewöhnliche schwarze Pulver bedeutend übertreffende Pulver war im Vacuum weder durch den glühenden Platin- noch durch den abschmelzenden Eisendraht zur Explosion zu bringen; doch sah man deutlich, dass ein Theil desselben weggeworfen wurde, wodurch der Draht ausser Berührung

1) Jahresbericht 1860 p. 209; 1861 p. 227; 1862 p. 278, 280; 1864 p. 251.

mit dem übrigen Theile kam. Es scheinen demnach die in unmittelbarer Berührung mit dem Zündungsdrahte gewesenen Theilchen wirklich, obwol ganz ohne sichtbare Feuererscheinung, zu einer stillen Explosion gekommen zu sein und die benachbarten Theilchen weggeschleudert zu haben, ohne aber dieselben zur Theilnahme an der Explosion veranlassen zu können.

c) Chemisches Schiesspulver des Hauptmanns Schultze in Potsdam<sup>1)</sup>. Dieses aus kleinen Holzkörnchen nach Art der Schiesswolle fabricirte Schiesspulver liess sich im Vacuum weder durch den glühenden Platin- noch durch den schmelzenden Eisendraht zur Verbrennung bringen.

d) Es wurde nun zu einem weit explosivern Körper, dem Knallquecksilber übergegangen und dasselbe ganz in der beschriebenen Art behandelt. Auch hier trat weder erkennbare Explosion noch Entzündung ein, doch wurde, wie bei dem Augendre'schen Pulver, ein kleiner Theil fortgeschleudert, ohne aber der übrigen Masse Entzündung mitzutheilen.

e) Schliesslich kam Knallsilber an die Reihe, dessen Explosionsfähigkeit und Gewalt jene des Knallquecksilbers noch weit übertrifft. Um mögliche Gefahr zu vermeiden, wurde nur eine kleine Menge, etwa den Raum einer Linse einnehmend, in eine auf dem Kork angebrachte Einkerbung gelegt, der Platindraht dagegen in eine eben solche, die andere kreuzende Einkerbung gebracht, sodass in dem Kreuzungspunkte das Knallsilber mit dem Drahte sich in Berührung befand. Als nun der Draht zum Glühen kam, entzündete sich zwar das Knallsilber und verbrannte mit sichtbarer Feuererscheinung, aber ziemlich langsam und ganz ohne Explosion. Es hätten nun zwar diese Versuche noch weiter ausgedehnt und theils mit anderen explosiven Körpern, theils auch bei verschiedenen Graden der Luftverdünnung angestellt werden können, doch schienen schon die angegebenen Resultate zu einer Veröffentlichung interessant genug.

Als Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung nimmt der Verf. an, dass in Folge des mangelnden oder doch nur höchst unbedeutenden Widerstandes der umgebenden Luft die aus dem explodirenden Körper entweichenden Gase, welche sonst durch ihre hohe Temperatur die Entzündung auf die benachbarten Theilchen übertragen, sich so schnell auszudehnen vermögen, dass sie bis unter die Entzündungstemperatur der benachbarten Theilchen erkalten, wie ja bekanntlich jeder luftförmige Körper durch Ausdehnung eine Temperaturerniedrigung erleidet. Nimmt man diese Erklärung als richtig an, so folgt, dass schon ein Unterschied von Einer Atmosphäre Druck einen enormen

1) Jahresbericht 1864 p. 251; 1865 p. 313.

Wagner, Jahresber. XII.



Einfluss auf die Temperatur der entweichenden Gase übt. Wenn also ein explosiver Körper, z. B. Schiesspulver, in einem geschlossenen Raume verbrennt, wo die Gase auf sich selbst einen Druck von, den bisherigen Berechnungen nach, über 4000 Atmosphären ausüben, so muss hierbei die Temperatur einen Grad erreichen, der sich wol jeder Berechnung entzieht. Es ist bisher noch nie gelungen, Schiesspulver in einem verschlossenen Raume, der mit dem Pulver *ganz ausgefüllt* war, zu verbrennen, ohne dass das Gefäss, mochte es auch noch so stark sein, gesprengt worden wäre, und wenn der Capitän Rodman in Newyork eine Bombe von 1 Fuss äusserem und 4 Zoll innerem Durchmesser sprengte und den dabei stattfindenden Druck mittelst einer sinnreichen Vorrichtung, deren Beschreibung nicht hierher gehört, zu 11,000 Atmosphären bestimmte, so beweist dies nur, dass die Bombe keinem stärkern Drucke widerstehen konnte. Vielleicht, ja höchst wahrscheinlich war der wirklich vorhandene Druck ein viel grösserer. Wenn ferner Bunsen und Schischkoff<sup>1)</sup> bei ihren Versuchen zur chemischen Untersuchung der Verbrennungsprodukte des Pulvers dasselbe ganz freiliegend verbrannten, so bleibt es mindestens zweifelhaft, ob beim Verbrennen im ganz geschlossenen Raume die Produkte dieselben gewesen wären.

Mit dem Carlier'schen Feuerlöschapparat oder Extincteur<sup>2)</sup>, der von Courtines & Monnet in Paris, *rue notre Dame des Victoires* 40, ausgeführt wird, sind neuerdings in London so gute Resultate erzielt worden, dass einige englische Feuerversicherungsgesellschaften die Versicherungsprämien für Häuser, die mit einem solchen Apparat versehen sind, herabgesetzt haben. Der Apparat besteht aus einem an beiden Enden mit einem gewölbten Boden von Stahlblech verschlossenen Eisenblechcylinder, der auf einen Druck von 15 Atmosphären probirt ist. Durch ein kurzes Ansatzrohr des obern Bodens wird der Cylinder mit Wasser gefüllt und doppeltkohlensaures Natron und dann Weinsäure eingeführt, welche letztere aus dem doppeltkohlensauren Natron Kohlensäure entwickelt, und zwar kann durch eine sinnreiche Vorrichtung die Weinsäure in das Gefäss eingeführt werden, ohne dass die Entwicklung der Kohlensäure vor dem Schliessen des Gefässes beginnt. Die entwickelte Kohlensäure wird vom Wasser absorbirt und übt, indem sie sich beim Oeffnen des Hahnes entbindet, auf das Wasser einen mehr oder weniger bedeutenden Druck aus. Durch einen Röhrenansatz mit Hahn am untern Theil des Cylinders kann man das Wasser unter diesem Drucke in ein Kautschukrohr ent-

1) Jahresbericht 1857 p. 129; 1858 p. 158.

2) *Annal. du génie civil* 1865 Dec. p. 849; *Dingl. Journ.* CLXXX p. 198; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 205.

weichen lassen, dessen freies Ende mit einem Mundstück von 3—4 Millimeter innern Durchmesser versehen ist. Zehn Minuten, nachdem die Entwicklung der Kohlensäure begonnen hat, ist dieselbe vollendet und der Löschapparat verwendbar; er scheint, so beschickt, mehrere Monate in brauchbarem Zustand zu bleiben. Bei gehöriger Beschickung des Apparats findet im Innern desselben ein Druck von 4—7 Atmosphären statt; es werden dann 35 Liter Wasser in 6—8 Minuten 10—12 Meter weit getrieben. Die Apparate werden in 5 Grössen von 10—35 Liter Inhalt, 14—53 Kilogramm Gewicht in beschicktem Zustand, 0,16—0,265 Meter Durchmesser und zu 70—100 Frs. Preis geliefert. Es scheint sich zu empfehlen, die Lösung bei möglichst niedrigen Temperaturen vor sich gehen zu lassen; bei Anwendung von lauwarmem Wasser wird die Entwicklung der Kohlensäure zu rasch und der Druck im Apparat kann bis auf 12 Atmosphären steigen, wodurch derselbe unnötig angestrengt wird. Die Anwendung der Courties-Monnet'schen Apparate dürfte für Orte, wo sehr brennbare und leicht entzündliche Stoffe aufbewahrt werden, sowie für Eisenbahnzüge, die solche Waaren transportiren, sehr vortheilhaft sein, da dieselben beim ersten Ausbruch von Bränden wesentliche Dienste leisten können.

### Blutlaugensalz.

C. A. Martius<sup>1)</sup> untersuchte eine Doppelverbindung von gelbem Blutlaugensalz mit Kali- und Natronsalpeter. In der chemischen Fabrik von Roberts Dale & Co. in Warrington finden zuweilen aus den Blutlaugensalzfabriken stammende kalihaltige Rückstände bei der Salpeterbereitung Anwendung. Die Mutterlauge, aus der sich der Kalisalpeter abgeschieden hat, setzt dann manchmal beim Erkalten eine nicht unbedeutende Menge eines schön krystallisirten Salzes ab, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht rein erhalten werden kann. Eine Analyse des dem Verf. von J. Dale zur Untersuchung übergebenen Salzes führte zur Formel:  $\text{FeK}_4(\text{CN})_6 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{KNO}_3 = \text{Fe}\left(\overset{\text{K}_2}{\underset{\text{Na}_2}{\text{N}_2}}\right)(\text{CN})_6 + 4\text{KNO}_3$ . Diese merkwürdige Verbindung lässt sich auch erhalten, wenn man zu einem kochenden Gemische von Kalium und Natrium-Nitrat eine Lösung von Kaliumferrocyanid setzt und, nachdem sich der grösste Theil des Salpeters abgeschieden hat, die Mutterlauge sehr langsam verdampfen lässt. Das

1) C. A. Martius, Monatsbericht der Berliner Akademie 1866 Febr. p. 83; Chem. Centralbl. 1866 p. 316.



Salz krystallisirt aus einer heiss gesättigten wässerigen Lösung in grossen wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems. Dieselben besitzen eine hellgelbe Farbe, sind hart und spröde und liefern beim Zerreiben ein weisses Pulver. Bei längerem Liegen am Lichte überziehen sie sich mit einer grünlichen Schicht. Höchst charakteristisch für diese Verbindung ist die Eigenschaft, beim Reiben oder Schütteln im Dunkeln mit blaugrünem Lichte zu phosphoresciren. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisirt werden. Beim schwachen Erhitzen verknistert es, in höherer Temperatur verpufft es fast so heftig wie Schiesspulver.

L. Knaffl<sup>1)</sup> giebt eine Vorschrift zur Darstellung von reinem Cyankalium. Das nach Liebig und der von R. Wagner<sup>2)</sup> empfohlenen Modification durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali oder Natron dargestellte Cyankalium ist nicht reines Cyankalium, sondern enthält schwankende Mengen von cyansaurem und kohlensaurem Kali. Weniger bei photographischen als bei galvanoplastischen Arbeiten ist es aber von Wichtigkeit, sich reinen Cyankaliums zu bedienen, da die galvanischen Niederschläge aus Bädern, welche mit reinem Cyankalium gewonnen werden, weniger brüchig sind und besser anhaften. Zu diesem Zwecke giebt der Verf. folgende Vorschrift: 2 Th. trockenes Aetzkali, 4 Aeq. Wasser enthaltend, werden in 10 Th. von 90grädigem Spiritus gelöst und in diese Lösung Cyanwasserstoffsäure eingeleitet, welche man durch Destillation von 4 Th. Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure — 3 Th. concentrirter Schwefelsäure zu 7 Th. Wasser — erhält. Das Cyankalium fällt in Form eines weissen Pulvers zu Boden. Man bringt den weissen Brei sogleich auf ein Colatorium, wäscht ihn, nachdem der flüssige Theil vollkommen abgelaufen ist, 2—3 Mal mit 90grädigem Spiritus, presst ihn tüchtig aus und trocknet ihn langsam, jedoch möglichst scharf auf einem Trockenherd. Das scharf getrocknete feine Pulver bringt man portionenweise auf einen blanken, abgedrehten, eisernen, rothglühenden Tiegel und lässt den letzteren so lange im Feuer, bis Alles vollkommen flüssig geworden ist und ein hineingetauchter eiserner Spatel sich mit einer klaren Flüssigkeit überzieht, die beim Erkalten zu einer weissen, durchsichtigen Masse erstarrt. Es wird sodann der Tiegel aus den Kohlen gehoben und die schmelzende Masse in eine blanke, abgedrehte eiserne Schale gegossen. Das auf diese Weise erhaltene Cyankalium ist weiss und von kampher-

1) L. Knaffl, Dingl. Journ. CLXXXII p. 255; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1017; Chem. Centralbl. 1866 p. 960; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 326.

2) Dingl. Journ. CXXIV p. 446.

artig durchscheinendem krystallinischem Gefüge. Es enthält 99 Proc. reines Cyankalium.

J. F. Babcock<sup>1)</sup> giebt eine Zusammenstellung der vorhandenen Methoden zur Darstellung des Schwefelcyankaliums, ohne etwas Neues zu bringen. W. L. Clasen<sup>2)</sup> empfiehlt zur Darstellung des nämlichen Präparates die Liebig'sche Vorschrift. (Das beste Verfahren ist unseres Erachtens das auf Umsetzung des nach Wood<sup>3)</sup> mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellten Schwefelcyanammoniums mit schwefelsaurem Kali basirte. D. Red.)

F. Braun<sup>4)</sup> stellt Schwefelcyanammonium dar, indem er schwefelsaures Eisenoxyd durch Schwefelcyankalium in Eisenschwefelcyanid überführt, aus der concentrirten Lösung durch Alkohol das schwefelsaure Kali fällt und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt, bis sie farblos geworden. Die filtrirte Lösung wird im Wasserbade verdunstet.

E. Brücke<sup>5)</sup> theilt seine Erfahrungen über die Bereitung eines in Wasser löslichen Berlinerblau als *Injectionfarbe* mit. Zuerst liess der Verf. dasselbe nach einer von Graeger gegebenen Vorschrift darstellen, welche lehrt, eine 10procentige Blutlaugensalzlösung mit so viel einer verdünnten Lösung von Eisensesquichlorid zu fällen, dass darin nur halb so viel Chlor enthalten ist, als zur Zersetzung nöthig, und den auf dem Filter gesammelten Niederschlag abzuwaschen. Später wurde, um sicher ein vollständig und leicht lösliches Produkt zu erhalten, ein viel grösserer Ueberschuss von Blutlaugensalz angewendet. Der Verf. goss unter stetem Umrühren von einer stark verdünnten Eisenchloridlösung nur so viel in eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz, dass das Gewicht des verwendeten Eisenchlorids  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  des Gewichts des verwendeten Blutlaugensalzes betrug. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde er auf einen Spitzbeutel gebracht und, was farbig durchlief, so lange wieder aufgeleert, bis eine klare gelbe Flüssigkeit abtropfte. Nachdem auf diese Weise der ganze Niederschlag gesammelt war, wurde er so lange mit wenig Wasser gewaschen, bis dasselbe anfang, sich stark blau zu färben. Dann wurde kein neues mehr aufgegossen, man wartete ab, bis alles abgetropft war, und schlug dann den Spitzbeutel

1) J. F. Babcock, Chemic. News 1866 No. 353 p. 109.

2) W. L. Clasen, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 349.

3) Jahresbericht 1865 p. 317.

4) F. Braun, Chem. Centralbl. 1866 p. 245; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 288.

5) E. Brücke, M. Schulze's Archiv für mikroskop. Anatomie II 1866 p. 219; Dingl. Journ. CLXXXI p. 157; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1148; Polyt. Notizbl. 1866 p. 200.



mit seinem Inhalte in Lagen von ordinärem Fliesspapier, damit dies weiter Flüssigkeit aufsauge. Nachdem man das Papier noch ein oder zwei Mal gewechselt und die Masse hinreichende Consistenz erlangt hatte, wurde sie sammt dem Spitzbeutel in Fliesspapier gewickelt, in eine starke Schraubenpresse gebracht, trocken abgepresst und hierauf in Stücke zerbrochen und an der Luft getrocknet. Einmal geschah es, wahrscheinlich durch mangelhaftes Umrühren beim Eingiessen des Eisenchlorids, dass ein Theil des Niederschlags unlöslich wurde; das übrige war aber darum nicht verloren. Nachdem die Masse auf den Spitzbeutel gebracht und gut abgetropft war, wurde sie in wenig Wasser wieder aufgelöst, vom unlöslichen Berlinerblau abfiltrirt und aus dem Filtrat das lösliche durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf den Spitzbeutel gebracht und verfahren wie vorhin angegeben. Das so erhaltene Produkt hatte ein noch besseres Aussehen wie das frühere, weil es weniger mit Blutlaugensalz verunreinigt war. Für die Praxis hat indess jene Verunreinigung, wenn sie einen gewissen Grad nicht überschreitet, keinen Nachtheil. In neuerer Zeit hat der Verf. im Kleinen ein Verfahren eingeschlagen, das sich durch grössere Wohlfeilheit empfiehlt. Er bereitete eine Lösung von Blutlaugensalz, so dass 217 Grm. auf je 1 Liter Flüssigkeit kamen, und eine Lösung von Eisenchlorid, indem er 1 Gewichtstheil von käuflichem festen Eisenchlorid in 10 Gewichtstheilen Wasser löste. Von beiden Lösungen nahm er gleiche Volumen und fügte zu jedem von beiden das doppelte seines Volumens einer (kalten) concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron. Dann mischte er die Flüssigkeiten, indem er die Eisenchloridlösung in die Blutlaugensalzlösung unter stetem Umrühren hineingoss. Der Niederschlag wurde, da der Versuch nur mit geringen Mengen angestellt war, nicht auf dem Spitzbeutel, sondern auf dem Filter gesammelt und ähnlich wie sonst behandelt. Das Produkt, welches er erhielt, war leicht und vollkommen löslich und ein paar Injektionen, welche er damit gemacht, sind gelungen wie die früheren.

### Borsäure und borsaurer Salze.

H. Vohl<sup>1)</sup> untersuchte die im Handel vorkommende rohe toskanische Borsäure. In 100 Gewichtstheilen verschiedener Borsäureproben waren enthalten:

1) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXXII p. 173.

	I.	II.	III.	IV.	V.
ure . . . . .	45,1996	47,6320	48,2357	45,2487	48,1314
allwasser . . . .	34,8916	35,6983	37,2127	34,9010	38,0610
zogenes Wasser .	4,5019	2,5860	1,0237	4,4990	1,5240
efelsäure . . . .	9,6135	7,9096	8,4423	9,5833	7,8160
lsäure . . . . .	0,8121	1,2840	0,6000	0,2134	0,0861
. . . . .	0,2991	0,5000	0,1000	0,7722	0,4154
oxyd . . . . .	0,1266	0,1631	0,0920	0,1030	0,0431
anoxydul . . . .	0,0031	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
erde . . . . .	0,5786	0,0802	0,0504	0,1359	0,1736
. . . . .	0,0109	0,3055	0,5178	Spuren	Spuren
esia . . . . .	0,6080	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
. . . . .	0,1801	0,2551	0,5178	0,6140	0,4134
oniak . . . . .	2,9891	3,5165	3,5169	3,7659	3,0890
n . . . . .	0,0029	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
rnatrium . . . .	0,1012	0,0595	0,0401	0,1671	0,0321
nische Substanzen					
d Verlust . . . .	0,0918	0,0101	0,0101	—	0,0449
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

G. Lunge<sup>1)</sup> beschreibt die Darstellung des Borax aus kanischer Borsäure und aus Boronatrocalcit, wie sie in englischen Fabriken ausgeübt wird. Was zunächst  $\alpha$ ) die Boraxbereitung aus kanischer Borsäure betrifft, so ist dieselbe contractlich in englischen Unternehmer überlassen, welcher die Borsäure theils selbst verarbeitet, theils anderen Fabriken verkauft. Die Behandlung der Borsäure mit Soda scheint in Frankreich noch immer auf dem alten Wege zu geschehen, wie er zuerst von Payen beschrieben worden ist. In England dagegen wird, wenigstens theilweise, eine neuere Methode angewendet. Man schmilzt die rohe Borsäure mit einem halben Gewichte calcinirter Soda auf dem Herde eines Muffels ein; die Masse frittet zunächst und geräth dann in schaumigen Zustand, wobei sie fortwährend durch Rührkrücken umgearbeitet wird. Ammoniak, welches bekanntlich als schwefelsaures Salz einen erheblichen Bestandtheil der rohen Borsäure ausmacht, entweicht bei dem Processe, mit Kohlensäure verbunden, durch eine Oeffnung im Boden des Ofens nach einer Verdichtungskammer<sup>2)</sup>. Die aus dem Ofen kommende Schmelze wird in eisernen Kesseln in der Wärme ausgekocht, die Lösung durch Absetzen von den suspendirten Theilchen klärt und dann in kleineren Gefäßen möglichst langsam abgekühlt, um schöne Krystalle zu erhalten. In einer Fabrik sah der Verf. einen

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXI p. 370; Bullet. de la société chimique de Paris, 1866 Oct. p. 346.

2) Diesen Jahresbericht p. 205.



Kunstgriff, um das Eisen zu entfernen, welches bei Anwendung von eisernen Gefässen und Geräthschaften und überhaupt bei jeder Flammenofenoperation unvermeidlich in die Masse übergeht. Es ist zwar nicht in Lösung, da diese immer alkalisch bleibt, sondern in Form von Eisenoxydhydrat, welches aber bei seiner grossen Voluminosität, trotz seines unbedeutenden Gewichtes, die ganze Flüssigkeit mehr oder weniger mit Flocken erfüllt, welche eben wegen ihrer grossen Leichtigkeit und voluminösen Beschaffenheit sich auch bei längerer Ruhe nicht absetzen; gar zu lange darf man ohnehin damit nicht warten, weil die Lösung noch möglichst heiss in die Krystallisirgefässe kommen muss. Die schwimmenden Flocken von Eisenoxydhydrat finden sich dann in den Krystallen als rothe Punkte und Flecken vor und machen sie unverkäuflich. Der Kunstgriff zu ihrer Entfernung ist nun folgender: Man versetzt die heisse Boraxlösung auf je 2 Tonnen (40 Centner) Borax mit einem Pfunde Sodarückstand. Das in diesem enthaltene Schwefelcalcium setzt sich mit dem Eisenoxyd in Schwefeleisen und Kalk um, und der letztere entzieht einer entsprechenden Menge Borax die Borsäure, um unlöslichen borsäuren Kalk zu bilden. Das Schwefeleisen an sich ist zwar fast ebenso voluminös wie das Eisenoxydhydrat, und würde ebenfalls in der Lösung suspendirt bleiben; aber im Momente seiner Entstehung wird es von dem gleichzeitig entstehenden borsäuren Kalke umhüllt und von diesem, als einem schweren, kernigen Niederschlage, mit zu Boden gerissen, so dass eine ganz klare und eisenfreie Flüssigkeit zurückbleibt. Die geringe Menge Aetznatron, welche dabei gebildet wird, ist ohne allen Schaden. Die in den Niederschlag übergehende Borsäure bildet nur etwa  $\frac{1}{30}$  Proc. der vorhandenen; aber auch diese unbedeutende Menge braucht man nicht einmal verloren zu geben, sondern kann sie aus dem Sediment durch Behandlung desselben mit Salzsäure wiedergewinnen. Der Verf. geht hierauf  $\beta$ ) zur Boraxbereitung aus Boronatrocalcit über. Letzteres in Begleitung des Chilialpeters vorkommende Mineral ist im Wesentlichen ein Doppelsalz von borsäurem Natron und borsäurem Kalk in verschiedenen Verhältnissen, mit bedeutendem Wassergehalt, welcher oft bis 38 Proc. steigt und mehr oder weniger durch Gyps, Kochsalz u. dgl. verunreinigt. Die Verunreinigungen finden sich zwar hauptsächlich (vielleicht ausschliesslich) als äussere Kruste der Knollen, in welchen das Mineral vorkommt, aber für technische Zwecke muss man sie eben immer mit in den Kauf nehmen, und selbst das den Kern bildende reine Mineral wechselt sehr in seinem Gehalt an Borsäure, wie der Verf. gezeigt hat. Manche Proben zeigen nahe an 50 Proc. Borsäure; die Mehrzahl bewegt sich zwischen 35 und 45 Proc., manche aber gehen noch darunter, selbst bis 12 Proc., herab. Diese Unsicherheit über den wirklichen Werth des Materials, bei gleich

bleibendem äusseren Ansehen, macht es einigermaassen erklärlich, warum die Verwendung dieser neuen Borsäurequelle, welche vor einigen Jahren grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen hatte, wieder in den Hintergrund getreten ist; mehrere Fabrikanten hatten grosse Verluste dadurch erlitten und man war auf zufällig ankommende Schiffsloadungen angewiesen. Natürlich liesse sich dieser Uebelstand leicht heben, wenn es darauf ankäme, und wenn die Ausbeute der Borsäure in Toskana dem fortwährend steigenden Bedarf nicht mehr genügte, so dass man wieder auf den Boronatrocalcit zurückkommen müsste; übrigens ist der gesammte Ertrag an letzterem neuerdings von demselben Contrahenten übernommen worden, welcher die toskanische Borsäure monopolisirt hat. Abgesehen von den Schwierigkeiten der kaufmännischen Beziehung muss man das Zurücktreten des Boronatrocalcits vielleicht auch der unzweckmässigen Art zuschreiben, in welcher seine Verwendung praktisch versucht wurde, wenigstens nach dem, was darüber in die Oeffentlichkeit gekommen ist und was wesentlich aus englischen Patentbeschreibungen<sup>1)</sup> besteht. Diese schreiben z. B. Behandlung mit Schwefelsäure oder mit Soda vor; mit beiden erhält man aber keine vollkommene Aufschliessung. Bei Anwendung von Schwefelsäure wirkt der entstehende Gyps zu sehr hindernd auf die weitere Einwirkung der Säure, um eine vollständige Aufschliessung zu gestatten, und setzt sich auch nicht schnell genug aus der Lösung ab, welche man sehr heiss halten muss, damit die Borsäure nicht zu früh herauskrystallisirt. Was die Soda betrifft, so scheint ihre Verwandtschaft zur Borsäure der des Kalkes überhaupt gar nicht voranzustehen, und auch der Patentnehmer legt kein grosses Gewicht auf ihre Anwendung. Ebenso wenig Vortheil dürfte man von dem Schmelzen des Minerals mit Soda in dem Flammenofen haben, welches ein anderes Patent vorschreibt; oder von der Behandlung desselben mit schwefelsaurem Ammoniak etc. Nach vielfachen Versuchen, um ein einfacheres und wirksameres Verfahren zur Zersetzung des Boronatrocalcits aufzufinden, ist der Verf. schliesslich bei dem einfachsten stehen geblieben, welches er gleich im Anfange versucht hatte, nämlich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure. Das reine Mineral, d. h. der faserige, von der harten Kruste befreite Kern der Knollen, löst sich ohne Rückstand in verdünnter Salzsäure, schon in der Kälte bei längerem Stehen und Umrühren, und sehr schnell bei mässiger Erwärmung; dies zeigt schon, dass man eine vollständige Aufschliessung auf diesem Wege auch im Grossen erwarten darf. Das gebildete Chlorcalcium und Chlornatrium bleiben natürlich in Lösung und hindern den Angriff der Säure durchaus nicht. Bei Verarbeitung des Minerals

1) Jahresbericht 1855 p. 108.



in seinem natürlichen Zustande bleibt zwar ein bedeutender, meist aus Gyps bestehender Rückstand; dieser Gyps indessen, welcher nur mechanisch beigemischt ist, hindert die Einwirkung der Salzsäure auf den borsäuren Kalk in keiner Weise. Aber es ist überhaupt unbedingt anzuempfehlen, den unlöslichen Rückstand schon vorher durch Schlämmen des gemahlten Materials zu entfernen, was sich sehr leicht und vollständig ausführen lässt, weil die Fasern des reinen Boronatrocalcits viel leichter sind, als die harte Kruste von Gyps etc., und somit von dem Wasserstrahle mit fortgeführt werden und in einem Absetzbottiche sich ansammeln können; zugleich würden auf diesem Wege die in Wasser löslichen Salze, wie Kochsalz, entfernt werden, wenn sie vorkommen sollten. Man verfährt am besten folgendermaassen: Man übergiesst das gemahlene und geschlammte Material mit zwei Dritteln seines Gewichtes käuflicher Salzsäure und der doppelten Menge Wasser, und digerirt in mässiger Wärme, noch besser bei Siedehitze, so lange, bis die Zersetzung vollständig ist, was bald eintritt. Besonders zu Ende der Digestion muss man die Wärme steigern, um sicher alle Borsäure in Lösung zu behalten; auch muss man zu diesem Zwecke das verdampfte Wasser bis auf sein ursprüngliches Volumen ergänzen. Man lässt nun in der Hitze absetzen und trennt die klare Lösung von dem unbedeutenden Rückstande durch Decantiren oder Abhebern. Beim Erkalten krystallisirt die Borsäure fast vollständig heraus, während Chlornatrium und Chlorcalcium in der Mutterlauge bleiben, nebst einer geringen Menge überschüssiger Salzsäure. Die angegebene Menge von zwei Dritteln des Minerals an Salzsäure bezieht sich übrigens auf einen Mittelgehalt desselben von 40 Proc. an Borsäure und muss bei erheblicher Abweichung davon entsprechend abgeändert werden. Die herauskrystallisirte Borsäure lässt man abtropfen, presst oder schleudert sie aus, wäscht sie einmal mit kaltem Wasser, schleudert sie nochmals aus und erhält sie dann fast vollkommen rein, so dass sie nach der Behandlung mit Soda schon bei der ersten Krystallisation reinen Borax geben wird. Die Rückstände von der Digestion mit Salzsäure sammelt man an und behandelt sie noch einmal für sich mit heisser Salzsäure. In der Mutterlauge von der Borsäurekrystallisation, welche mit den anderen Salzen fast gesättigt ist, bleibt so wenig Borsäure, dass ihre Gewinnung kaum lohnen dürfte; man kann sie aber auch noch hieraus fast vollständig durch Niederschlagen mit Kalk erhalten. Wie man sieht, ist dieses ganze Verfahren ungemein einfach und gestattet, so gut wie sämtliche Borsäure aus dem geschlammten Boronatrocalcit mit weiter keinen Unkosten als dem halben Aequivalent an Salzsäure zu gewinnen; Arbeit und Dampf sind ganz unbedeutend und kaum in Anschlag zu bringen. Selbst das Mahlen des Materials ist ausserordentlich leicht,

Da es so weich ist, dass man es zwischen den Fingern zerreiben kann. Zur Digestion und Krystallisation wird man im Grossen nicht Gefässe von Eisen oder Blei anwenden, weil sie von heisser Salzsäure zu stark angegriffen werden; eher könnten sie von Kupfer sein, wenn man den Luftzutritt abhielte. Da man aber ohnehin die Erwärmung wol durch Dampf vornehmen wird, so kann man die Gefässe aus Thonwaare, Steinplatten oder am einfachsten aus Holz machen. Das Holz widersteht der verdünnten Salzsäure ganz gut, wenn man es vorher durch heisse Oelanstriche oder durch Steinkohlentheerfirniss geschützt hat. Für die Krystallisation, wobei die Salzsäure fast ganz gesättigt ist, könnte man auch allenfalls bleierne Gefässe anwenden.

Als Beispiel führt der Verf. an, dass er aus einem Boronatrocalcit mittlerer Güte, aber nicht durch Schlämmen gereinigt, durch warme Behandlung mit  $\frac{2}{3}$  Salzsäure und  $1\frac{1}{3}$  Wasser, Abgiessen vom Rückstande und Erkalten der Lösung eine Krystallmasse erhielt, welche nach dem Abtropfen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei  $100^{\circ}$  C. eine Ausbeute von 47 Proc. des Rohmaterials an krystallisirter oder 30 Proc. an wasserfreier Borsäure ergab. Dies würde nahezu 82 Proc. an krystallisirtem Borax entsprechen. In Liverpool kostete der Boronatrocalcit 1866 etwa 20 Liv. Sterl. die Tonne oder 7 Thlr. der Zollcentner. Eine mit dem Boronatrocalcit ausgeführte Analyse, wobei Lunge<sup>1)</sup> 44,38 Borsäure, 5,58 Natron, 12,69 Kalk und 36,85 Wasser fand, eine Zusammensetzung, welche nahe der Formel  $2(\text{NaO}, 2\text{BO}_3) + 5\left\{\begin{smallmatrix}\text{CaO} \\ \text{MgO}\end{smallmatrix}\right\} (2\text{BO}_3) + 42\text{HO}$  entspricht, führt den Verf. zu der Schlussfolgerung, dass der häufig mit sehr verschiedenen Resultaten<sup>2)</sup> analysirte Boronatrocalcit keine quantitativ-constante Zusammensetzung habe, sondern eine Verbindung von Natron und Kalk mit Borsäure in verschiedenen Verhältnissen sei.

### Barytpräparate.

C. Stahlschmidt<sup>3)</sup> schlägt vor, Barythydrat aus Schwefelbarium mittelst Zinkstaub (einem Gemenge von Zinkoxyd mit me-

1) Annal. der Chemie und Pharm. CXXXVIII p. 51; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 257; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 326.

2) Jahresbericht 1859 p. 238; 1862 p. 320.

3) C. Stahlschmidt, Poggend. Annal. CXXVIII p. 469; Dingl. Journ. CLXXXII p. 30; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 386.



tallischem Zink) darzustellen. Diese Methode <sup>1)</sup> sei wohlfeiler als die mit Kupferoxyd.

Godin <sup>2)</sup> liess sich (in Belgien) folgendes Verfahren der Darstellung von Chlorbarium patentiren. 100 Th. Schwerspath, 35—50 Th. Kohle (Kohlenklein), 15—25 Th. Kalkstein und 40—60 Th. Chlorcalcium werden auf der Sohle eines Flammenofens calcinirt. Die calcinirte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lösung von Chlorbarium zur Krystallisation abgedampft. Der Vorgang hierbei ist folgender: Das durch Reduktion des Schwerspaths durch Kohle entstandene Schwefelbarium setzt sich mit dem Chlorcalcium zu Chlorbarium und zu Schwefelcalcium um, welches letztere, nach Godin's Ansicht, mit dem durch das Brennen des Kalksteins entstandenen Aetzkalk zu unlöslichem Calciumoxysulfuret zusammentritt. (Da es nun aber nach den neueren Arbeiten über die Theorie des Leblanc'schen Sodabildungsprocesses des Aetzkalks keineswegs bedarf, um das für sich schon unlösliche Schwefelcalcium in eine unlösliche Verbindung überzuführen, so wird in obiger Vorschrift der Kalkstein wol weggelassen werden können. Der Stassfurter Tachydrit  $\text{Ca Cl}$ , 2  $\text{Mg Cl}$ , 12  $\text{HO}$  dürfte zum Aufschliessen des Schwerspathes nach obigem Princip beachtenswerth sein, da das Chlormagnesium darin, ehe der Schwerspath reducirt wird, in Salzsäure und Magnesia zersetzt wird. D. Red.)

Nach W. Reuling <sup>3)</sup> enthalten die meisten käuflichen Barytsalze, sofern sie nicht aus künstlichem schwefelsaurem Baryt dargestellt wurden, nicht unbeträchtliche Mengen von Magnesia.

### Alaun und Aluminate.

Ueber einen zu Feistritz in Oberkrain vorkommenden Bauxit <sup>4)</sup>, welcher schon im vorigen Jahresberichte <sup>5)</sup> erwähnt wurde, macht H. Wedding <sup>6)</sup> Mittheilung. Nach einer Mittheilung der geologischen Reichsanstalt zu Wien enthält das Mineral:

1) Diese Methode ist zuerst von Kuczynski (Jahresbericht 1855 p. 110) und später auch von Alex. Müller (Jahresbericht 1861 p. 250) vorgeschlagen worden.

2) Godin, Chemical News 1866 No. 357 p. 168; Annal. des mines 1865 p. 374; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 339.

3) W. Reuling, Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 V. p. 72.

4) Jahresbericht 1864 p. 21, 22, 168, 173, 272; 1865 p. 323.

5) Jahresbericht 1865 p. 324.

6) H. Wedding, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1866 p. 53; Dingl. Journ. CLXXXII p. 174.

Thonerde . . .	64,29
Eisenoxyd . . .	2,40
Kieselsäure . . .	6,29
Wasser . . .	25,74
Kalk . . .	0,35
Magnesia . . .	0,38
Schwefelsäure . .	0,20
Phosphorsäure . .	0,46

sowie Spuren von Manganoxyd, Kali, Natron und Lithion. Man hat dieses Mineral, weil es in der Wochein sich findet, auch Wocheinit genannt. Nach einer andern Analyse <sup>1)</sup> enthält

die Grundmasse, das rothbraune Material.

Kieselsäure . . .	6,30	5,30
Thonerde . . .	58,02	34,88
Eisenoxyd . . .	8,80	40,62
Manganoxyd . .	Spur	Spur
Kalkerde . . .	0,65	0,50
Magnesia . . .	0,20	0,45
Schwefelsäure . .	0,49	0,11
Phosphorsäure . .	0,25	0,10
Wasser . . .	25,20	17,75
	<hr/> 99,91	<hr/> 99,71

Es ist das Mineral daher hinsichtlich seines Thonerdegehalts dem französischen Bauxit gleichstehend zu erachten, hat aber einen höhern Kieselsäuregehalt als dieser. Das letztere bildet einen Uebergang zum Brauneisenstein und stellt sich dem irischen Bauxit an die Seite. Obwohl wegen der örtlichen Lage die Entdeckung für Oesterreich in nächster Zeit kaum eine grosse Bedeutung erlangen dürfte, so liegt ein grosses allgemeines Interesse in der abweichenden Struktur. Während der Bauxit von Baux (Frankreich) und Antrun (Irland) conglomeratartig ist, zeigt der vorliegende Bauxit reine erdige, dichte Struktur. Dies dürfte ein Beweis sein, dass die Struktur allein nicht maasgebend ist und die Hoffnung vergrössern, unter den preussischen und württembergischen Brauneisenstein gleichfalls Bauxit zu finden.

Dullo <sup>2)</sup>, welcher bereits im vorigen Jahre eine Methode der Darstellung von zur Farbenfabrikation geeigneter Thonerde <sup>3)</sup> veröffentlichte, beschreibt ein Verfahren der Darstellung von Thonerde aus Thon. Er geht dabei von der Idee aus, dass beim Glühen einer Mischung von Thon mit Kalk im Ueberschuss eine Aufschliessung

1) Verhändl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1865 p. 127; Dingl. Journ. CLXXX p. 325; Polyt. Centralbl. 1866 p. 954.

2) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1866 No. 21; Polyt. Centralbl. 1866 p. 889; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 233.

3) Jahresbericht 1865 p. 334.



der kieselsauren Thonerde stattfinden muss, und dass im geglühten Gemisch die Körper sich so gruppirt haben, dass kieselsaurer Kalk und thonsaurer Kalk sich gebildet haben — wenn man dies festhält, liegt es ziemlich nahe, eine beliebige Quantität Thon mit so viel Kalk zu mischen, dass dreibasisch-kieselsaurer Kalk, und mit so viel Soda, dass dreibasisch-thonsaures Natron sich bilden kann — und diese Mischung zu glühen, wobei man im Stande sein wird, den ganzen Gehalt an Thonerde als thonsaures Natron mit Wasser ausziehen. Die Versuche, die der Verf. anstellte, bestätigten die Richtigkeit der Voraussetzung. Die praktische Ausführung bot insofern einige Schwierigkeiten, als das Gemisch leicht zu viel Hitze bekam und dann schmolz, oder nicht genug Hitze, wobei dann die Zersetzung des Thones nur unvollkommen von statten ging. Auch auf die Auswahl des Thones ist Gewicht zu legen, da nicht bei allen die Zersetzung gleich gut von statten geht. Die Cementthone, also alle leicht zersetzbaren Thone, schmelzen auch leicht und sind aus dem Grunde nicht besonders geeignet für Darstellung der Thonerde, weil das Gemisch von Thon, Kalk und Natron schon bei derselben Temperatur schmilzt, bei der die Zersetzung des Thones eintritt. Am besten bewähren sich die feuerfesten Thone und Kaoline, die schwerer zersetzbar, aber auch schwerer schmelzbar sind. Es muss hierauf besonders Gewicht gelegt werden, weil die Zersetzung des Thones bei möglichst grosser Hitze möglichst vollständig bewirkt sein muss, da bei partieller Zersetzung, die man schon bei geringeren Hitzegraden erreicht, leicht eine Rückzersetzung eintritt, wenn man die geglühte und gepulverte Masse mit Wasser etwa eine Stunde lang kocht. Dieselbe Rückzersetzung tritt auch ein, wenn man weniger Natron zur Zersetzung anwendet, als 8 Atome auf je 1 Atom Thonerde. Das Resultat der Rückzersetzung sind unlösliche Doppelverbindungen von kieselsaurem Kalk mit kieselsaurer Thonerde und abwechselnden Mengen Natron. Am besten verfährt man folgendermaassen: Man rührt eine Mischung von 100 Th. trockenem, schwer schmelzbarem Thon mit 100 Th. gebranntem Kalk und 225 Th. trockener, calcinirter Soda und so viel Wasser zusammen, dass man eine höchst innige Mischung erhält; diese wird in Ziegelform gebracht, lufttrocken gemacht, später bei künstlicher Wärme weiter getrocknet, und dann im kleinen Schachtofen zwischen Holzkohlen geglüht und zwar so, dass jede Portion des Thongemisches mindestens eine volle Stunde in möglichst starker Rothglut verbleibt. Man sieht an den Farbeerscheinungen sogleich, ob das Gemisch genügend erhitzt ist, denn wenn der Thon vollständig aufgeschlossen ist, nimmt die Masse eine blaugrüne Farbe an, während sie unter anderen Umständen weiss aussieht. Nach dem Glühen wird die Masse gemahlen, mit Wasser ausgekocht und gut ausgewaschen, worauf man in die klare Auflösung

an Natronaluminat Kohlensäure leitet und Thonerdehydrat und kohlensaures Natron erhält, während man die ausgelaugte Masse auf Cement verarbeiten kann, da sie ausser kieselsaurem Kalk auch noch etwas Natron und Thonerde enthält. Die Qualität des Cements ist inessen nicht die beste. Bei gut geleiteter Arbeit ist der Verlust an Soda, den jede Operation bedingt, etwa 10 Proc. (Ich halte diese Methode für unmöglich. Damit eine vollständige Aufschliessung des Thones erfolge, muss die Masse schmelzen. Auch vom finanziellen Standpunkte aus ist Dullo's Vorschlag ein Curiosum, da er, um Thonerde — eine geringwerthige Substanz, welche die Kryolith verarbeitenden Fabriken im Ueberfluss darstellen — zu erhalten, 10 Proc. der angewendeten Soda opfert, vorausgesetzt, dass eine vollständige Aufschliessung des Thones stattfindet, was unter zehn Fällen gewiss kaum einmal geschehen wird! W.)

K. Kraut<sup>1)</sup> stellte Versuche an über die zur Entwässerung des Alauns erforderliche Temperatur. In den meisten Handbüchern der Chemie<sup>2)</sup> findet man die Angaben von Hertwig und Gerhardt wiedergegeben, welche aussagen, dass zum Entwässern des Alauns Temperaturen nöthig seien, welche weit über 1000° liegen; Gerhardt giebt die zum vollständigen Entwässern nothwendige Temperatur zu 2000° an; nach Hertwig werden bei 1600° 4 Atome, bei 1800° 1 Atom, bei 2800° noch  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser zurückgehalten. Alle diese Angaben sind unrichtig; schon bei 1000° im Luftbade wird der Alaun wasserfrei, ohne dabei Schwefelsäure abzugeben oder seine Löslichkeit in Wasser einzubüssen. Ammoniakfreier Kalialaun wurde 16 Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei er schmolz und 5,92 Proc. Wasser verlor. Er wurde hierauf zerrieben, in ein Liebig'sches Trockenrohr gefüllt und unter Ueberleiten von trockener Luft weiter im Wasserbade erhitzt. Nach 120 Stunden betrug der Verlust (auf Krystalle berechnet) 45,83 Proc.; 24 Atome würden 5,51 Proc. betragen. Der Rückstand löste sich klar in Wasser. Steigert man die Temperatur, ohne völlige Gewichtsconstanz abzuwarten, über 1000° hinaus, so kann es allerdings scheinen, als hätten die früheren Angaben einige Berechtigung. 35 Minuten im Paraffinbade auf 1000—1500° erhitzter Kalialaun hatte 36,17 Proc. = 19,1 Atom Wasser verloren; nach darauf folgendem zweistündigen Erhitzen auf 1850° betrug der Gesamtverlust 44,00 Proc.; noch  $2\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf die gleiche Temperatur war nöthig, um den Rest von 1,5 Proc. auszutreiben. Der Verf. hat bei den Versuchen im Wasserbade nie-

1) K. Kraut, *Annal. der Chemie und Pharm.* 1866 Supplementband 1; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 205; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 190.

2) So u. A. *Gmelin*, 1844 Bd. II p. 309; *Otto*, 1855 Bd. II 2. Abth. p. 575; *Muspratt-Stohmann*, 1865 Bd. I p. 47.



mals bemerkt, dass sich Verbindungen mit kleinerem Wassergehalt nach bestimmten Proportionen bilden, aber neben Schwefelsäure erreicht der Wasserverlust seine Grenze, wenn 18 Atome entwichen sind. Eine neben Vitriolöl aufgestellte Probe Kalialaun hatte nach 107 Tagen 33,58 Proc., nach 180 Tagen 34,15 Proc. oder 17,98 Atome Wasser verloren. Ebenso viel Wasser verliert der Kalialaun nach Graham bei 61°. Der Verf. erinnert bei dieser Gelegenheit daran, dass er schon vor Jahren gefunden, dass der Gyps ebenfalls im Wasserbade alles Wasser abgiebt.

Ueber die gegenseitige Einwirkung von Alaun und Kochsalz in wässriger Lösung sind von Fr. Knapp<sup>1)</sup> und von mir Versuche angestellt worden. Bekanntlich ist man allgemein der Ansicht, dass beim Zusammenbringen von Alaun (oder schwefelsaurer Thonerde) mit Kochsalz und Wasser eine gegenseitige Zersetzung unter Bildung von Chloraluminium und Natronsulfat eintrete. Hat ja sogar auf diese Reaktion hin ein gewisser Constantin, Arzt zu Welle bei Osnabrück, ein Verfahren der Glaubersalzbereitung<sup>2)</sup> gründen wollen. Im Laufe des Sommers 1866 war ich in der Lage, den Thonerdegehalt einiger Sorten käuflicher schwefelsaurer Thonerde bestimmen zu sollen, wobei ich mich der vortrefflichen Methode von Fr. Mohr<sup>3)</sup> bediente, mit der von Erlenmeyer und Lewinstein<sup>4)</sup> in Vorschlag gebrachten Modification, bei welcher der Bildung der basisch-schwefelsauren Thonerde dadurch vorgebeugt wird, dass man das Thonerdesulfat durch Chlorbarium in Chloraluminium überführt. Von der Ansicht ausgehend, dass ebenso gut wie durch Chlorbarium das Thonerdesulfat auch durch Chlornatrium, Chlorkalium und Salmiak in Chloraluminium übergeführt werden könnte, versetzte ich die Thonerdelösung mit Chlornatrium bei dem einen, mit Salmiak bei dem andern Versuche (im ersten Falle diente Normalkali, im zweiten Normalammoniak als alkalimetrische Flüssigkeit), anstatt mit Chlorbarium, aber siehe da, bei beiden Versuchen bildete sich basisch-schwefelsaure Thonerde. Es war mithin das Thonerdesulfat durch die angewendeten Chloralkalien nicht in Aluminiumchlorid übergeführt worden. Ich war eben im Begriff, vorstehende, für die Zwecke der Weissgerber, Färber, Zeugdrucker, Alaun-<sup>5)</sup> und Papierfabrikanten nicht unwichtige

1) Fr. Knapp, Dingl. Journ. CLXXXI p. 314.

2) Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866 p. 33.

3) Fr. Mohr, Titrimethode, 2. Auflage, 1862 p. 125.

4) Jahresbericht 1860 p. 225.

5) In den Alaunfabriken ist man allgemein der Meinung, dass wenn bei der Präcipitation der Garlauge mit Chlorkalium mehr Präcipitirmittel angewendet wird, als zur Alaunbildung nöthig ist, eine Minderausbeute an Alaunmehl in Folge von Bildung von Chloraluminium erfolge.

beobachtung weiter zu verfolgen, als die zerstörende Kriegsfurie in die sauen Fränkens einbrach und auf Monate hin die Arbeiten des Friedens hemmte.

Fr. Knapp veröffentlichte im Monat September 1866 eine Arbeit über Weissgerberei, in welcher er darthat, dass schwefelsaure Thonerde und Chlornatrium sich nicht umsetzen. Eine Lösung von Alaun mit 37 Proc. Chlornatrium auf einem Teller hingestellt, hinterliess Alaun- und Kochsalzkrystalle. Eine danebenstehende Lösung von salzsaurer Thonerde (aus schwefelsaurer Thonerde und Chlorbarium) blieb unter gleichen Umständen flüssig. Alkohol (der die Hälfte seines Gewichts Chloraluminium aufzulösen vermag) entzieht Gemischen von Alaun und Chlornatrium nur etwas Chlornatrium, aber nie Chloraluminium, während dieses aus wässerigen Lösungen, denen es (mit oder ohne schwefelsaures Alkali) fertig gebildet zugesetzt wird, sofort in den Alkohol übergeht. Der Zusatz des Kochsalzes zum Alaun in der Weissgerberei hat daher, wie Fr. Knapp<sup>1)</sup> früher vermuthungsweise schon ausgesprochen, nicht den Zweck, Chloraluminium zu bilden, sondern die Wirkung des Alauns auf die Blösse auf endosmotischem Wege zu befördern.

E. Metzger<sup>2)</sup> berichtet über die auf dem Alaunwerke zu Schwemsal angewendeten Alaunproben.

1. Die Hüttenprobe zur Ermittlung der alaunbildenden Kraft eines Salzes. Die übliche Probe zur Ermittlung der alaunbildenden Kraft des zur Verwendung kommenden Alaunflusses beruht darauf, dass eine bestimmte Quantität des zu untersuchenden Salzes mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde in solchem Ueberschuss behandelt wird, dass sämmtliches Kali oder Ammoniak zur Alaunbildung gelangt. Der präcipitirte Rohalaun wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichte des Rohalauns, dividirt durch das Gewicht des Probirgutes, ergiebt sich die Anzahl der „Objecte“ in Rohalaun, welche das untersuchte Beschickungsmaterial herzugeben im Stande ist. Die Probe erzielt zwar nicht unmittelbar Resultate, welche mit den Ermittlungen der chemischen Analyse genau übereinstimmen, kann aber dennoch in der Praxis sehr gut zum Anhalt beim Ankauf und der Beurtheilung der alaunbildenden Kraft der beim Alaunhüttenbetriebe zur Verwendung kommenden Präcipitationsmittel dienen, zumal wenn das Probirverfahren in allen seinen Manipulationen stets ganz gleichmässig ausgeführt wird. Letzteres ist Hauptbedingung, da die unter solchen Umständen erhaltenen Probeergebnisse, resp. die daraus berechneten Zahlenwerthe für die alaunbildende Kraft die rich-

1) Jahresbericht 1858 p. 528.

2) E. Metzger, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 273.  
Wagner, Jahresber. XII.



tigen Verhältnisszahlen des wirklichen Kali- oder Ammoniakgehalts angeben und somit für die Praxis fast denselben Werth haben, als die auf analytischem Wege gefundenen Resultate. Will man die nach dem Schwemmsaler Probirverfahren gefundenen Gehaltsangaben auf den wirklichen Procentgehalt des Präcipitationsmittels zurückführen, so genügen einfache Versuche mit Salzen, deren Procentgehalt bereits bekannt ist. Die sich ergebende Differenz zwischen dem Resultate der ausgeführten Probe und dem der stöchiometrischen Berechnung des Alaunbildungsvermögens wird alsdann in entsprechender Weise zur Correction benutzt.

Die eigentliche Probe wird wie folgt ausgeführt: 9 Loth des zu probirenden Salzes werden mit dem Zwölffachen, also mit 108 Loth der Gutlauge, welche bei  $17,5^{\circ}$  C. ein spec. Gewicht von 1,25 haben muss, in einem mehr tiefen als flachen eisernen Gefäss unter beständigem Umrühren über Feuer aufgelöst, jedoch dahin gesehen, dass die Auflösung nicht ins Kochen geräth. Fühlt man mit einem hölzernen Stabe auf dem Boden des Gefässes kein ungelöstes Probirgut mehr, so giesst man die Auflösung in eine geräumige Porcellanschale, deckt dieselbe zu und setzt die Lösung in einem Zimmer, welches auf  $17,5^{\circ}$  C. erwärmt ist, dem Erkalten aus. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit die Auflösung mittelst eines Spatels behufs Erzeugung von Alaunmehl zuweilen gerührt wird, muss die über dem Alaunmehl stehende Lauge abgegossen und durch einen ferneren Zusatz von 54 Loth Gutlauge darauf geprüft werden, ob sich noch Alaunmehl niederschlägt, was bei Salzen mit sehr reichem Kali- oder Ammoniakgehalt allerdings der Fall ist. Inzwischen wird das von der ersten Präcipitation erhaltene Alaunmehl mit einer klaren Alaunlösung, welche bei  $17,5^{\circ}$  C. gesättigt ist, gewaschen und zum Trocknen auf Fliesspapier gebracht. In gleicher Weise wird nach sechsständigem Stehen mit dem Alaunmehl der zweiten Präcipitation verfahren. Das Alaunmehl wird bei  $19^{\circ}$  C. getrocknet und, wenn es nicht weiter an Gewicht verliert, gewogen. Das gefundene Gewicht in Lothen ausgedrückt und durch 9 dividirt, giebt die Anzahl der Alaunobjecte an, welche das untersuchte Kali- oder Ammoniaksalz bildet. Zu bemerken ist, dass die Schwemmsaler Gutlauge, wie sie zum Probiren benutzt wird, durch Verdünnung der Garlauge mit Wasser hergestellt wird und dass diese Garlauge etwa

24 bis 27 Proc.	schwefelsaure Thonerde
2,9 „ 6,1 „	„ Eisenoxydul und
0,7 „ 1,76 „	„ Magnesia

enthält; freie Schwefelsäure ist nicht oder in äusserst geringer Menge vorhanden. Statt dieser Probelaugage kann man unbedenklich auch eine Lösung von käuflicher schwefelsaurer Thonerde, welche, wenn sie

nicht schon freie Schwefelsäure enthält, mit solcher angesäuert wird, anwenden. Die Resultate der Schwemsaler Probe bleiben nur für ganz geringhaltige Präcipitationsmittel hinter den analytischen Gehaltsangaben zurück, weil verhältnissmässig zu viel Alaun in der Mutterlauge aufgelöst bleibt; jedoch kommen bei den jetzigen Conjunctionen so geringhaltige Präcipitationsmittel kaum noch zur Verwendung. Wendet man, wie dies jetzt meist der Fall sein wird, Chlorkalium zur Präcipitation an, so giebt die Schwemsaler Probe bei Salzen von mittlerer Gehaltigkeit die Procente an Chlorkalium an, wenn man die alaunbildende Kraft mit 20 multiplicirt. So ergab z. B. ein

51proc. Chlorkalium von Halle =  $2,50 \text{ Object} = 2,5 \times 20$  oder 50 Proc. Chlorkalium,

40proc. Chlorkalium von Stassfurt =  $1,94 \text{ Object} = 1,94 \times 20$  oder 38, Proc. Chlorkalium.

Für sehr reiches oder sehr armes Chlorkalium oder für Präcipitationsmittel von anderer abweichender Zusammensetzung müssen die Correctionscoefficienten, welche das Probeergebniss auf den analytischen Procentgehalt zurückführen, durch Versuchsproben mit Salzen, deren Zusammensetzung durch Synthese oder Analyse bekannt ist, ermittelt werden.

2) Die Hüttenprobe zur Ermittlung des Bedarfs an Beschickungsmaterial bei der Präcipitation der Laugen. Hinsichtlich dieser Probe ist zu bemerken, dass sich dieselbe nur auf die Untersuchung der von der Präcipitation fallenden Mutterlaugen erstreckt. Der auszufällende Garsud wird nämlich ohne Weiteres mit dem durch die Erfahrung feststehenden Minimum von Alaunfluss in möglichst concentrirter Lösung beschickt. Man rechnet in Schwemsal auf 230 Kubikfuss heissen Garsud à 1,34 spec. Gew. = 90 Kubikfuss Alaunobject = Centner als Zuschlagsquantum. Die Hüttenprobe wird nun mit der davon resultirenden Mutterlauge wie folgt angestellt: Man giesst in zwei gleichweite Cylindergläser je  $\frac{1}{4}$  Liter der zu prüfenden Mutterlauge und probirt das eine durch Zusatz von  $\frac{1}{16}$  Liter Gutlauge von 1,25 spec. Gew., das andere durch einen Zusatz von  $\frac{1}{16}$  Liter gesättigter Kalisalzlauge, ob noch ein Niederschlag von Alaunmehl entsteht. Wird durch die Kalisalzlauge ein Niederschlag erzeugt, so muss dem Sude noch Alaunfluss zugesetzt werden und zwar so lange, bis die Mutterlauge keinen Alaun mehr fallen lässt. Wird durch den Zusatz von Gutlauge ein Niederschlag von Alaunmehl hervorgebracht, ein Fall, der nicht oft vorkommt, so muss der Sud durch Zusatz von Gutlauge abgestimmt werden. Bei Anstellung dieser Probe muss die Flüssigkeit in den Cylindergläsern nach jedem Zusatz von Lauge gut umgerührt werden. Das Volumen des fallenden Alaunmehls giebt zugleich den Maassstab dafür ab, wie viel an Beschickungsmaterial oder an Gut-



lauge zur vollständig richtigen Abstimmung des Sudes noch notwendig ist.

3) *Die Alaunprobe als Betriebscontrolle.* Die Schwemaler Alaunprobe kann für den Betrieb im Grossen sehr wohl als Betriebscontrolle insofern dienen, als man den Präcipitationserfolg in Beziehung auf den Verbrauch an Beschickungsmaterial, dessen alaunbildende Kraft durch die Hüttenprobe festgestellt ist, danach zu beurtheilen im Stande ist. In der That stimmen die Probeergebnisse mit den Betriebsresultaten ziemlich genau überein, indem in der Regel ebenso viele Centner Rohalaun durch den Hüttenbetrieb erfolgen, als Alaunobjecte in den Präcipitationsmitteln nach Ausweis der Probe zur Verwendung gekommen sind. Dahingegen gewährt die Probe in Beziehung auf den Verbrauch an Garlauge nur dann die allgemeine Ueberzeugung eines gut geführten Betriebes, wenn das zur Verwendung kommende Zuschlagsmittel entweder selbst so viel schwefelsaure Salze enthält, um eine Zersetzung der schwefelsauren Thonerde in der Garlauge zu verhindern, oder wenn die Garlauge so viel freie oder an Eisenoxydul und Magnesia gebundene Schwefelsäure enthält, dass eine Umsetzung des zur Alaunbildung nöthigen Fällungsmittels nicht auf Kosten eines Theils der schwefelsauren Thonerde stattfindet. Um übrigens auch hierin sich, wenn es für erforderlich gehalten wird, die nöthige Ueberzeugung zu verschaffen, muss man wie folgt verfahren. Man nimmt 54 Loth Gutlauge à 1,25 spec. Gew. bei 17,5° C. und giesst dieselbe in einen dazu passenden Glascylinder. Nun löst man 10—15 Loth reines schwefelsaures Ammoniak in heissem Wasser auf und setzt von dieser gesättigten Lösung in kleinen Quantitäten der zu untersuchenden Gutlauge so lange zu, bis ein Niederschlag von Alaunmehl weiter nicht stattfindet. Das erhaltene Alaunmehl wird mit reiner Alaunlösung von 17,5° C. gewaschen, auf Fliesspapier gebracht, getrocknet und gewogen. Das gefundene Gewicht giebt den Maassstab für den Thonerdegehalt der untersuchten Gutlauge ab. Hierbei ist zu bemerken, dass statt einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak nicht eine solche von schwefelsaurem Kali angewendet werden kann, da letzteres in Folge seiner Schwerlöslichkeit sich aus heissgesättigten Lösungen zum Theil mit dem niedergeschlagenen Alaunmehl zugleich ausscheidet.

Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde wendet W. Stein<sup>1)</sup> ungeleimtes Ultramarinpapier an, welches alle anderen bis jetzt vorgeschlagenen Mittel übertrifft und 0,8 Proc. Schwefelsäurehydrat noch deutlich erkennen lässt. (Hierbei dürfte es erforderlich sein, dasjenige Ultramarin näher zu bezeichnen, das zur Bereitung des geeigneten Papieres angewendet werden muss.

1) W. Stein, Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 35.

es giebt Ultramarinsorten, die schon von einer Alaunlösung entfärbt werden, während andere — sogenannte säurefeste — Sorten eine freie Säure enthaltende Lösung von schwefelsaurer Thonerde vertragen, ohne eine Veränderung zu erleiden. D. Red.)

### Eisenpräparate.

Wie früher Hesse<sup>1)</sup>, A. Scheurer-Kestner<sup>2)</sup> und F. Stolba<sup>3)</sup>, so macht gegenwärtig Ch. Mène<sup>4)</sup> über die (beim Schwarzfärben der Seide angewendete) Eisenbeize (welche in Frankreich den Namen *Rouille* [Rostbeize] führt und von welcher in Lyon allein täglich gegen 250 Ctr. verbraucht werden) folgende Mittheilungen: Das Produkt ist stets flüssig, hat eine dunkle kastanienbraune Farbe, zeigt am Ariometer 40—45° B., je nach Wunsch des Käufers, und kostet 12—15 Fres. pro 100 Kilogr. (1,6—2 Thlr. pro Zollcentner); sein spec. Gewicht beträgt im Mittel von über 60 Proben 1,300 bei 40° B. und 1,350 bei 45° B. Die Analyse ergab durchschnittlich

	Rouille von 40° B.	Rouille von 45° B.
Eisenoxydul . . .	1,5	1,5
Eisenoxyd . . .	16,5	20,0
Schwefelsäure . .	17,5	20,5
Salpetersäure . .	0,5	0,5
Salzsäure . . .	1,0	0,5
Wasser . . . . .	63,0	57,0
	100,0	100,0

Nach Abzug des Wassers und der Salpeter- und Salzsäure, die unwesentlich sind, ergibt dies die Formel  $\text{FeO}_3, 2\text{SO}_3$ . Das Produkt ist identisch mit dem von Hesse und von Stolba untersuchten, das in Berlin bei der Färberei angewendet wird, und besteht aus

Neutralem schwefelsauren Eisenoxyd ( $\text{FeO}_3, 3\text{SO}_3$ )	36,88
Eisenchlorid . . . . . $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$	7,98
Basisch-salpetersaurem Eisenoxyd . ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_3$ )	3,22
Wasser . . . . .	51,92
	100,00

Es ist dasselbe wie das von Mans<sup>5)</sup> durch Digeriren des Sulfats  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  mit überschüssigem Eisenoxyd dargestellte, nur wird es

1) Jahresbericht 1855 p. 329.

2) Jahresbericht 1859 p. 237; 1863 p. 356.

3) Jahresbericht 1863 p. 355.

4) Ch. Mène, *Compt. rend.* LIII p. 394; *Monit. scientif.* 1866 p. 922; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 61; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 403.

5) Pelouze et Frémy, *Traité de chimie generale* II p. 317.



anders dargestellt. Die Rouille kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, doch wendet man im Grossen gewöhnlich folgendes Verfahren an: In einem gusseisernen Gefäss erwärmt man gelinde 83 Th. Eisenvitriol mit 13 Th. Salpetersäure von 36° und 5 Th. Schwefelsäure von 66°, indem man die Dämpfe von salpetriger Säure sammelt. Das Eisenoxydul oxydirt sich höher und löst sich in der Masse; durch Zusatz von Wasser erhält man den gewünschten Aräometergrad. Durch Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure bildet man Eisenchlorid, das man der Rouille als Verfälschung zusetzt; zuletzt lässt man die Flüssigkeit mit Eisenfeile stehen, um die überschüssigen Säuren zu sättigen. — In den Laboratorien oder in den Färbereien, wenn man ein besonders reines Produkt darstellen will, verwendet man folgendes Verfahren: Man kocht 200 Th. Eisenvitriol mit 250 Th. Wasser und setzt dann allmählig vorsichtig 40 Th. Salpetersäure von 36° B. zu. Bei jedem Zusatze tritt ein Aufbrausen ein, es entwickeln sich röthliche Dämpfe und die Flüssigkeit wird roth; man wartet das Aufhören des Aufbrausens ab, bis man eine neue Säuremenge zusetzt. Die Operation ist beendet, sobald kein Aufbrausen mehr erfolgt; nur ist dann zu befürchten, dass zu viel Säure zugesetzt worden ist; man setzt daher wässerige Eisenvitriollösung von 35° B., bis alles Aufbrausen aufgehört hat, allmählig und vorsichtig wie bei der Säure zu.

G. Th. Gerlach<sup>1)</sup> ermittelte die specifischen Gewichte der Lösungen von Eisenvitriol ( $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7 \text{ Aq.}$ ) bei 15° C.

Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.	Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.	Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.	Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.
0	1,000	10	1,054	20	1,112	30	1,174
1	1,005	11	1,059	21	1,118	31	1,180
2	1,011	12	1,065	22	1,125	32	1,187
3	1,016	13	1,071	23	1,131	33	1,193
4	1,021	14	1,077	24	1,137	34	1,200
5	1,027	15	1,082	25	1,143	35	1,206
6	1,032	16	1,088	26	1,149	36	1,213
7	1,037	17	1,094	27	1,155	37	1,219
8	1,043	18	1,100	28	1,161	38	1,226
9	1,048	19	1,106	29	1,168	39	1,232
						40	1,239

1) G. Th. Gerlach, Dingl. Journ. CLXXXI p. 129; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 541; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1085; Deutsche Industriezeit, 1866 p. 378.

### Manganpräparate.

Das in neuerer Zeit als Desinfectionsmittel vielfach in Aufnahme kommende übermangansaure Natron<sup>1)</sup> wird nach der Pharmaceutischen Centralhalle<sup>2)</sup> in Berlin in folgender Weise fabricirt: Eine Lösung von 12 Th. wasserfreiem Aetznatron, also 36 Th. Aetznatronlauge von 1,337 spec. Gewicht oder 34 Th. einer solchen von circa 1,365 spec. Gewicht, frisch oder möglichst frei von Kohlensäure, wird in einem eisernen Kessel nebst 10 Th. chlorsaurem Kali unter Umrühren und allmähigem Zusatz von 18 Th. gutem und sehr fein pulvertem Braunstein in kleinen Portionen so lange eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt. Bei stärkerem Feuer erhitzt man nun weiter, bis die Masse völlig ausgetrocknet und mürblich trocken ist. Diese Masse füllt man in eiserne Grapen und hitzt sie in denselben bis zum Rothglühen. Nach dem Erkalten wird sie in kleine Stücke zerschlagen und in einem eisernen Kessel mit circa 200—220 Th. oder der 15—17fachen Menge Wasser vergossen oder umgekehrt in 200 Th. kochendes Wasser eingetragen. Nach genügender Lösung setzt man die Flüssigkeit bei Seite und dekantirt diese mittelst eines gläsernen Hebers nach 24 Stunden in eine ein- oder Glasflaschen. — Der Rückstand, welcher nach dem Ausaschen des Schlammes verbleibt, wird getrocknet, gepulvert und zur neuen Darstellung an Stelle des Mangansuperoxyd verbraucht und 12 Th. = 10 Th. Braunstein gerechnet. — Das Hamburger Gewerbeblatt<sup>3)</sup> empfiehlt dagegen, in einem eisernen Grapen 10 Th. Aetznatron und 1 Th. Kalisalpeter bis zum Schmelzen zu erhitzen; wenn die beiden Salze ruhig wie Oel fliessen, so trage man nach und nach 6 Th. Braunstein von mindestens 80 Proc. ein, der zuvor auf einer Platte oder in einem Grapen beträchtlich erhitzt worden ist. Sobald der Braunstein heiss genug, so tritt keine Unterbrechung im Schmelzen ein. Man rührt gut um — wenn die Masse erstarrt, klopft sie, mit einem glühend gemachten Spatel — nimmt dann und wann eine Probe und löst im Wasser. Möglichste Lösung mit tiefgrüner Farbe zeigt das Ende der Operation an. Der Grapen wird mit einem vorher glühend gemachten Schöpflöffel geleert und sogleich beschickt. Ein Arbeiter kann drei solcher Grapen in Arbeit haben und an einem Tag leicht gegen 2 Ctr. übermangansaures Natron darstellen. Man achte nicht zu viel Schmelze auf einmal, da eine grössere Menge

1) Jahresbericht 1863 p. 356; 1865 p. 363.

2) Nach der Pharm. Centralhalle Dingl. Journal CLXXXII p. 346 und deutsche Industriezeit. 1866 p. 395.

3) Hamburger Gewerbeblatt 1866 No. 34.



schwieriger zu schmelzen ist, und wenn die Masse einmal abgekühlt und fest geworden ist, es sehr lange dauert, ehe sie wieder dünnflüssig wird. Der im Kessel verbleibende dicke Schlamm wird mit Wasser ausgelaugt und dieses Waschwasser zum Auflösen einer neuen Schmelze verwendet, oder man leitet in dasselbe bis auf circa  $+ 15^{\circ}$  C. abgekühltes Chlorgas, bis es damit gesättigt ist, und verwerthet es als ein besonderes Desinfectionsmittel. (Letztere Vorschrift giebt mangan-saures Alkali, aber *kein* übermangansaures Salz. Mir ist es nicht gelungen, übermangansaures Kali *ohne* chloresaures Kali in grösserer Menge darzustellen. D. Red.)

### Zinkpräparate.

Zum Zwecke der Fabrikation von Zinkweiss<sup>1)</sup> röstet Germain<sup>2)</sup> Zinkerze oder altes Zink, um Zinkoxyd zu erhalten, welches er mit einer heissen Lösung von Salmiak behandelt; das Zinkoxyd geht in Lösung, während die übrigen Metalle zurückbleiben. Ist die Lösung gefärbt, so setzt man etwas kohlenaures Natron zu, worauf ein geringer Niederschlag entsteht und die Lösung farblos wird. Dieselbe wird dann filtrirt und zum Erkalten sich selbst überlassen, wobei sich das Zinkoxyd im Gemenge mit einem in kaltem Wasser nur wenig löslichen Doppelsalz von Ammoniak und Zink ausscheidet. Dasselbe wird ausgewaschen und mit kochendem Wasser behandelt; das Doppelsalz zersetzt sich und giebt einen dichten, schweren Niederschlag von Zinkoxyd, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen angeblich dieselbe Deckkraft besitzt, wie das auf trockenem Wege dargestellte Zinkweiss. Im Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien<sup>3)</sup> versuchte man, aus den noch sehr zinkhaltigen Rückständen von der Verarbeitung der Blende auf Zink *auf nassem Wege* Zinkoxyd zur Verwendung des Zinkweiss zu gewinnen, welches in neuerer Zeit das Bleiweiss immer mehr verdrängt. Es lag nahe, die bei der Röstung der Blende als Nebenprodukt entwickelte schweflige Säure aufzufangen und als Lösungsmittel zu benutzen. Die fein gepochten Rückstände wurden im Wasser suspendirt erhalten, schweflige Säure eingeleitet und die Lösung mit gebranntem Kalk gefällt. Die im Kleinen angestellten Versuche lassen aber von diesem Verfahren wenig Vorthail erwarten. Das auf

1) Jahresbericht 1855 p. 128; 1857 p. 710; 1858 p. 228; 1862 p. 323; 1864 p. 279.

2) Germain, Bullet. de la société chim. 1866 I p. 312; Chemical News 1866 No. 340 p. 276; Dingl. Journ. CLXXXI p. 412; Deutsche Industriezeit, 1866 p. 378; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1418.

3) Deutsche Industriezeit, 1866 p. 368.

nassem Wege erhaltene Zinkoxyd ist selbst nach starkem Glühen niemals so dicht, wie das auf trockenem Wege erhaltene, und besitzt daher auch bei weitem nicht dasselbe Deckvermögen. Hiervon liesse sich indess absehen, da auch mindere Sorten von Zinkweiss noch Verwendung finden. Die schweflige Säure aber eignet sich zum Auflösen des Zinkoxyds durchaus nicht. Die Auflöslichkeit des Zinkoxyds in schwefliger Säure ist eine sehr geringe, nur bei einem sehr grossen Ueberschuss an freier Säure findet überhaupt die Bildung des schwefligsauren Salzes statt und dieses ist in Wasser sehr wenig löslich. Die Anwendung des Zinkoxyd als Fällungsmittel ist unrationell, da der grösste Theil des durch die Umsetzung entstandenen schwefligsauren Kalkes mit dem Zinkoxyd niederfällt und dieses verunreinigt. In einem nach dieser Weise dargestellten und gut gewaschenen Zinkoxyd ergab sich der Gehalt an Kalk zu über 19 Proc.

C. Stahl Schmidt<sup>1)</sup> beschreibt die Ergebnisse von Reduktionsversuchen mit Zinkstaub (wobei leider die früheren Arbeiten über den nämlichen Gegenstand<sup>2)</sup> zum grossen Theile unberücksichtigt geblieben sind). Wie Schönbein zuerst nachgewiesen hat, werden die salpetersauren Salze der Alkalien durch Zink und Kadmium zu salpetrigsauren Salzen reducirt. Bei Anwendung von Zinkstäbchen wird nur eine sehr geringe Menge salpetrige Säure gebildet, dagegen wirkt nach dem Verf. das Zink in fein zertheiltem Zustand rascher ein und führt bei gleichzeitiger Gegenwart eines löslichen Alkali die salpetersauren Salze fast momentan in salpetrigsaure Salze über; der auf jeder Zinkhütte leicht zu habende Zinkstaub eignet sich sehr gut zu den verschiedensten Reduktionsversuchen und ist besonders ein vorzügliches Mittel zur raschen Darstellung reiner Lösungen von salpetrigsauren Salzen. Der Zinkstaub von dem Radtberger Hüttenwerke enthält nach einer Analyse von Aldentorf z. B. 40 Proc. Zink, 49,8 Proc. Zinkoxyd, 4 Proc. Kadmium, 3,3 Proc. kohlen-saures Zinkoxyd, 2,5 Proc. Blei, 0,4 Proc. Rückstand. Uebergiesst man ihn unter Umrühren so lange mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, bis sich Wasserstoffgas entwickelt, so wird der grösste Theil des Zinkoxyds und des kohlen-sauren Zinkoxyds aufgelöst, während das Zink und die übrigen Metalle zurückbleiben. Durch Waschen mit Wasser wird es von den löslichen Verbindungen befreit und stellt dann ein feines, schweres, graues Pulver dar, welches direct zu den Versuchen angewendet werden kann. — Bringt man Zinkpulver zu einer gesättigten Lösung von salpetrigsaurem Kali und lässt das

1) C. Stahl Schmidt, Poggend. Annal. CXXVIII p. 466; Dingl. Journ. CLXXXII p. 26; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 385.

2) Vergl. Leonhard, Jahresbericht 1861 p. 577; A. Kremer, Jahresbericht 1863 p. 604; H. Vohl, Jahresbericht 1865 p. 199.



Ganze mehrere Tage stehen, so entsteht salpetrigsaures Kali und freies Kali, von beiden aber nur sehr wenig; beim Erwärmen auf  $60^{\circ}\text{C}$ . entwickeln sich unter Bildung von Ammoniak und Kali Stickgas und es entsteht wenig mehr salpetrigsaures Kali als im ersten Fall; beim Erhitzen bis zum Kochen entweicht viel Stickgas, es bilden sich grosse Mengen von Ammoniak und Alkali und fast kein salpetrigsaures Salz. Die Ammoniakentwicklung ist bei der kleinsten Menge Salpeter nachzuweisen und kann bei Gegenwart von Kali als Erkennungsmittel der salpetersauren Salze in Salzmengen dienen<sup>1)</sup>. Es tritt also erst bei höherer Temperatur eine kräftigere Reduktion in Folge der Gegenwart des gebildeten Ammoniak ein, dann aber unter gleichzeitiger weitergehender Reduktion. Als aber der Salpeterlösung noch Ammoniak zugesetzt und dann erst das Zinkpulver zugesetzt wurde, so fand die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter Temperaturerhöhung statt, stets unter Bildung von Kali und Stickgas, deren Mengen von der Temperatur der Lösung abhängen. — Zur Darstellung z. B. von salpetrigsaurem Kali versetzt man eine bei  $30$  bis  $40^{\circ}\text{C}$ . gesättigte Lösung von Salpeter mit circa  $\frac{1}{10}$  ihres Volumen Ammoniak und setzt zu der in einem Kolben befindlichen Flüssigkeit Zinkpulver in nicht zu grosser Menge. Da sich beim ruhigen Stehen das am Boden befindliche Zinkpulver erwärmt, so muss die Temperatur der Flüssigkeit durch Umschütteln und Abkühlen auf unter  $50^{\circ}\text{C}$ . erhalten werden. Man setzt wiederholt Zinkpulver zu, bis nur noch geringe Mengen von Salpeter unzersetzt sind. Um letzteres zu erfahren, kocht man eine geringe Menge der Flüssigkeit so lange, bis alles Ammoniak verflüchtigt und das darin gelöste Zinkoxyd gefällt ist, worauf die von demselben abgegossene klare Lösung mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol versetzt wird. Bei Gegenwart von viel Salpeter entsteht ein starker, flockig krystallinischer Niederschlag von demselben, im entgegengesetzten Falle nur eine Trübung. Durch Zusatz von Salpetersäure wird unter Freiwerden von salpetriger Säure alsdann in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Salpeter gebildet. Versetzt man die heisse Flüssigkeit unmittelbar mit Salpetersäure, so deutet ein starkes Aufbrausen von Stickoxyd ebenfalls die Reduktion des Salpeters an. — Ist nur noch wenig unveränderter Salpeter vorhanden, so wird die Flüssigkeit abgekühlt, nach dem Absetzen des Zinkes abgegossen und so lange in einem Kolben gekocht, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, worauf sie von dem abgeschiedenen Zinkoxyd abfiltrirt wird. Indem man in die kochende Lösung längere Zeit Kohlensäure einleitet, auch wol gleichzeitig geringe Mengen von

1) Schulze (Jahresbericht 1861 p. 190) gründete auf diese Reaktion eine Methode der Salpetersäurebestimmung.

kohlensaurem Kalk zusetzt, wird unter Bildung von salpetrigsaurem Kali und kohlensaurem Kali Zink- und Kadmiumoxyd gefällt und die Lösung enthält dann ausser dem salpetrigsauren Kali nur noch salpetersaures und kohlensaures Kali. Durch Versetzen derselben mit verdünnter Salpetersäure wird das kohlensaure Kali in Salpeter übergeführt, und durch Krystallisiren von dem salpetrigsauren Kali getrennt wird.

Ausser den salpetersauren Verbindungen werden auch noch andere organische und organische Körper in alkalischer Flüssigkeit reducirt, die jodsauren Salze, das rothe Blutlaugensalz in gelbes, das Indigo blau zu Indigweiss. Für die Darstellung der kalten Indigküpe ist der Zinkstaub ein vorzügliches Mittel, indem der Indig in einer ammoniakalischen Flüssigkeit rasch reducirt wird und die Zinkküpe vor der Nitriolküpe den Vortheil besitzt, dass die gefärbten Waaren leichter zu reinigen sind und keine Rostflecke bekommen. Indem man den Indig mit dem Zinkstaube zugleich in die Mühle bringt, wird das Zerreiben desselben erleichtert, dabei braucht die Vertheilung nicht so eifrig getrieben zu werden wie gewöhnlich, indem schon Indig, welcher mit Wasser in einer Reibschale gerieben wurde, sehr bald durch das Zink in Lösung ging. — Die grosse Menge Zinkoxyd, welche in dem Zinkstaube enthalten ist, befähigen den letzteren, die löslichen Schwefelmetalle auf gleiche Weise wie das Kupferoxyd zu zersetzen. Bringt man z. B. Schwefelbarium mit Zinkstaub zusammen, so bildet sich Schwefelzink und Barythydrat. Diese Methode sei wohlfeiler als die mit Kupferoxyd und liefere gute Resultate <sup>1)</sup>.

G. Th. Gerlach <sup>2)</sup> bestimmte das specifische Gewicht einer Lösung von Zinkvitriol ( $\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ ) bei 15° C. mit folgenden Ergebnissen:

Zinkvitriol Proc.	Spec. Gewicht der Lösung
0	1,000
5	1,028
10	1,059
15	1,090
20	1,123
25	1,157
30	1,193
35	1,231
40	1,270
45	1,310
50	1,353
55	1,398
60	1,445

<sup>1)</sup> Letztere Methode der Darstellung von Barythydrat rührt von Alex. Müller in Stockholm (Jahresbericht 1861 p. 250) her.

<sup>2)</sup> G. Th. Gerlach, Dingl. Journ. CLXXX p. 131.



## Bleipräparate.

G. Lunge<sup>1)</sup> beschreibt die Bleiweissfabrikation von Walker, Perkers & Co. zu Chester (England). Es werden 60 Tonnen (1200 Ctr.) Blei täglich verarbeitet, und es sind dafür 60 Kammern, jede 25 bis 30 Fuss lang, breit und hoch, vorhanden. Sie sind in Reihen angelegt und fast ganz aus Mauerwerk construiert, mit Ausnahme der Decken und eines langen senkrechten Schlitzes in einer Seitenwand, welcher zur Beschickung dient und nach derselben mit Bretern dicht verschlossen wird. Jede Kammer braucht incl. Füllung und Entleerung 10 bis 13 Wochen für jede Charge; es kann also beinahe jeden Tag eine andere Kammer in Arbeit genommen werden. Die Schichtung ist die bekannte; auf den Boden kommt eine Lage gebrauchter Gerberlohe, dann eine Schicht von irdenen Näpfen oder Töpfen, auf deren Boden etwas Holzessigsäure gegossen wird; dann wird in den Napf ein sechsstrahliger Stern von Blei gelegt, so, dass er die Säure nicht berührt, und auf diesen ein zusammengerolltes Gitterwerk von Blei gestellt. Dann kommt über die Töpfe hin eine Lage von Bretern, darauf wieder Gerberlohe u. s. f. Nach Oeffnung der Kammer findet sich das Blei in den Töpfen manchmal ganz vollständig, immer aber mindestens bis auf einen ganz kleinen Rest in Bleiweiss verwandelt, ohne die Form der Sterne und Gitter verloren zu haben. Die Gerberlohe wird nach dem Gebrauche durchgesiebt und noch einmal verwendet; nach dem zweiten Gebrauche ist sie nicht mehr zur Verwendung in den Kammern tauglich, sondern muss umsonst als Dünger fortgegeben werden. Jedoch der Theil derselben, welcher Blei und Bleiweiss enthält, wird erst noch einem Process unterworfen, um diese werthvollen Theile nicht zu verlieren; man setzt sie in einem Bottich einem kräftigen Wasserstrahl aus, welcher die leichten Lohetheilchen wegschlämmt, während Blei und Bleiweiss zurückbleiben. Die aus den Töpfen genommenen Sterne und Gitter selbst werden zunächst von dem nicht verwandelten Blei getrennt. Sie werden zu diesem Zwecke in einen Wasserbottich gebracht, welcher über seinem eigentlichen Boden noch einen durchlöchernten falschen Boden von Kupferblech hat, und werden mit eisernen Rührkrücken in dem Bottiche herumgetrieben, so dass der grösste Theil des Bleiweisses als Milch durch die Löcher des Siebbodens geht. Der Rest wird gewonnen, indem man das auf dem Siebboden Zurückgebliebene durch ein kleines cannelirtes Walzenpaar von Eisen passiren lässt. Was hier durchgeht, ist reines Blei und wird wieder in die Form von Gittern

1) G. Lunge, Dingl. Journal CLXXX p. 46; Polyr. Centralbl. 1866 p. 1015; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 163.

gegossen. Zeuner<sup>1)</sup> wollte unlängst gefunden haben, dass sich die Verunreinigungen des Bleies gerade in diesen unangegriffenen Theilen ansammeln, während das Bleiweiss fast rein bleiben soll; es ist nicht ganz klar, wie dies vorgehen kann, da man den betreffenden Rest immer als soliden Kern in einer Masse von Bleiweiss von der ursprünglichen Form des Bleies vorfindet und man doch nicht eine Wanderung der Verunreinigungen während des Processes in den stets im festen Zustand befindlichen Kern annehmen kann; diese Erscheinung bedürfte jedenfalls näherer Untersuchung, ehe sie für zweifellos angenommen werden könnte. — Das durchwaschene Bleiweiss wird dann zwischen horizontalen Mühlsteinen von 0,8 — 1,0 Meter Durchmesser (ganz nach Art von Getreidemühlen) gemahlen, unter beständigem Zufließen eines Wasserstrahles. Als Mühlsteine werden nur die sogenannten französischen benutzt. Man hat eine Anzahl von Mühlen für die beste Sorte und eine andere für das zu lange in der Kammer Gebliebene, welches nicht ganz so weiss ausfällt. Nach Beendigung des Mahlens schlämmt ein Wasserstrahl das Bleiweiss, mit Ausnahme der grössten Theile, von den Steinen ab, worauf es in Absetztröge fliesst. Nach einiger Zeit wird das Wasser aus diesen ausgepumpt und der Bleiweisskuchen ausgestochen. Das Trocknen geschieht in flachen irdenen Schüsseln von nur etwa 54 Centim. Durchmesser, so dass sie sich bequem handhaben lassen; natürlich wird eine ausserordentlich grosse Anzahl derselben erfordert. In der Trockenstube, welche den Kammern an Grösse gleichkommt, sind rings an den Wänden herum bis zur ganzen Höhe hinauf (etwa 25 Fuss) Gerüste mit horizontalen Fächern angebracht; man setzt in jedes Fach immer drei Schüsseln übereinander. Die Heizung wird bewirkt durch einen hindurchgehenden Feuercanal, dessen strahlende Oberfläche durch einen grossen domförmigen Aufsatz von Eisen vergrössert wird; die Temperatur wird auf 48,8° C. gehalten.

P. Spence<sup>2)</sup> liess sich neuerdings (in England und Frankreich) ein Verfahren der Bleiweissfabrikation patentiren, nach welchem gepulvertes Bleioxyd oder kohlensaures Bleioxyd in der Lösung eines kaustischen Alkali, die nicht warm zu sein braucht, gelöst und diese Lösung dann durch Kohlensäure gefällt wird. Es kann dabei jedes Bleierz verwendet werden, das durch Rösten oder auf andere Weise in Bleioxyd oder kohlensaures Bleioxyd übergeführt werden kann. Bleiglanz wird bei niedriger Temperatur geröstet und

1) Jahresbericht 1864 p. 278.

2) P. Spence, *Mechanic's Magazin* 1866 Sept. p. 144; *Chem. News* 1866 No. 356 p. 148; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 225; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 354; *Bullet. de la société chim.* 1866 Dec. p. 469; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 1498.



das erhaltene Gemisch von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd vor dem Behandeln mit kaustischen Alkalien mit kohlensaurem Natron oder, wenn der Bleiglanz Kupfer- oder Zinkverbindungen enthielt, mit einer Lösung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak behandelt und so nicht nur die Schwefelsäure des schwefelsauren Bleioxyd, sondern auch das Kupfer- und Zinkoxyd entfernt, die, wenn sie im Erz blieben, von der Alkalilösung gelöst werden könnten. Die Lösungen von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak oder kohlensaurem Natron lösen das Bleioxyd nicht. Enthalten die Erze oder anderen Rohstoffe nur wenig Zinkoxyd und wird dessen Lösung durch Aetznatron und Fällung mit dem kohlen sauren Bleioxyd nicht für schädlich gehalten, so wird zur Entfernung der Schwefelsäure am besten kohlen saures Natron angewendet. Nach dem Behandeln mit Soda- oder Ammoniaklösung wird der mit Wasser ausgewaschene geröstete Bleiglanz in Aetznatron eingerührt. Die bleioxydhaltige Flüssigkeit lässt man vollkommen klar absetzen und bringt sie dann in ein oder mehrere Gefässe, in welche mittelst Röhren, die mit einer grossen Zahl feiner Löcher versehen sind, leicht ein ununterbrochener Strom von Kohlensäure eingeführt werden kann. Nachdem das Aetznatron in kohlen saures Natron übergeführt worden ist, wird das Bleioxyd durch die Kohlensäure als reine weisse Masse gefällt, die theils aus Bleioxyd und theils aus kohlen saurem Bleioxyd besteht. Sobald sich kein Niederschlag mehr bildet, hört man mit dem Einleiten von Kohlensäure auf und lässt den Niederschlag sich absetzen. Die Sodalösung, die sich aus dem Aetznatron gebildet hat, macht man durch Aetzkalk wieder kaustisch, um sie von Neuem zu verwenden. Die nöthige Kohlensäure stellt man entweder durch Behandeln von kohlen saurem Kalk mit Salzsäure oder durch Verbrennen von Koks, Holzkohle etc. dar, nur darf dieselbe keinen Schwefelwasserstoff enthalten. Das gefällte Bleiweiss wird in reinem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Delafield<sup>1)</sup> fabricirt (nach englischem und französischem Patent) Bleiweiss (und Salpeter), indem er Bleiglätte in der erforderlichen Menge Salpetersäure löst, so viel siedendes Wasser zusetzt, um eine gesättigte Lösung zu erhalten, die man dann mit kohlen saurem Kali fällt. Der aus einem Gemenge von neutralem und basisch-kohlen saurem Bleioxyd bestehende Niederschlag wird nach einiger Zeit mit einem Dampfstrom behandelt, um ihn vollständig in basisch-kohlen saures Bleioxyd überzuführen. Die über dem Bleiweiss stehende Flüssigkeit wird auf Salpeter verarbeitet.

G. Lunge<sup>2)</sup> beschrieb die Fabrikation von Mennige

1) Delafield, Chemic. News 1866 XIII No. 358 p. 173; *Bullet. de la société chim.* 1866 Sept. p. 249.

2) G. Lunge, *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 448.

auf der Bleibütte der *Irish Mining Company* zu Ballycorns, die im Wesentlichen mit der Mennigebereitung auf den Hütten in Shrewsbury (siehe Moissenet's Beschreibung) <sup>1)</sup> übereinstimmt.

### Kupferpräparate.

J. Stinde<sup>2)</sup> giebt zur Bereitung des sogenannten chromsauren Kupfers (worunter man in der Färberei eine Lösung von neutralem Kupferchromat in Ammoniak versteht) nachstehende Vorschrift. In einer grossen Steingut- oder Porcellanschale löse man unter Anwendung von Wärme 1 Th. zweifach-chromsaures Kali in 20 Th. Wasser und gebe, wenn dasselbe gelöst ist, 2 Th. gepulverten Kupfervitriol hinzu. Man trägt Sorge, dass die Lösung des zweifach-chromsauren Kalis nicht zu sehr abkühle, sondern erhalte sie während des Eintragens des Kupfervitriols nahezu im Sieden, das verdampfte Wasser wird durch heisses ersetzt. Nach erfolgter Lösung des Kupfervitriols wird die Flüssigkeit mit einer concentrirten und vorher erwärmten Lösung von gewöhnlicher Soda versetzt. Man bedarf an krystallisirter Soda nahezu 1 Gewichtstheil und siedendes Wasser 2 Th. Die Sodalösung wird in kleinen Portionen zu der zu fällenden Flüssigkeit gesetzt. Es entsteht sogleich bei dem Eingiessen der Sodalösung ein brauner Niederschlag, der Anfangs wieder gelöst wird, später jedoch constant bleibt. Zu gleicher Zeit entweicht Kohlensäure, welche ein Uebersteigen der ganzen Masse veranlassen kann, wenn die Sodalösung in zu grossen Portionen auf einmal zugesetzt wird. Wenn auf Zusatz der Sodalösung kein Aufbrausen mehr erfolgt, ist die Fällung beendet. Die Schale bleibt nun kurze Zeit ruhig stehen, bis sich das chromsaure Kupferoxyd abgesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird mit einem kleinen Glasheber so weit wie möglich abgenommen und der Niederschlag mit kochendem Wasser aufgerührt. Man wäscht mit siedendem Wasser behufs der Entfernung des durch Wechselzersetzung entstandenen schwefelsauren Kalis. Nach dreimaligem heissen Auswaschen wird das heisse Wasser mit kaltem vertauscht, da ein fortwährendes Auswaschen mit heissem Wasser zu viel von dem Niederschlage lösen würde. Man wäscht den Niederschlag 5 bis 6 Mal aus, worauf derselbe genügend von schwefelsaurem Kali und Natron befreit ist, trocknet ihn durch gelindes Eindampfen zu einem dünnen Brei und versetzt diesen mit Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gewicht. Der Niederschlag von chromsaurem Kupferoxyd

1) Jahresbericht 1863 p. 364.

2) J. Stinde, *Hamburger Gewerbebl.* 1866 p. 121; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 990; *Dingl. Journ.* CLXXX p. 479; *Polyt. Notizblatt* 1866 p. 172; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 336.



löst sich mit grosser Leichtigkeit in der Ammoniakflüssigkeit und man thut gut, nur sehr kleine Mengen der letzteren auf einmal hinzuzufügen, da nur sehr wenig zur Lösung erforderlich ist und ein Ueberschuss an Ammoniak vermieden werden muss. Die resultirende, schön dunkelgrüne Lösung von chromsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wird rasch durch Flanell filtrirt, auf 25° B. gebracht und in gut zu verkorkende Flaschen gefüllt. P. Bolley<sup>1)</sup> bemerkt zu vorstehender Vorschrift Stinde's: „Man habe früher nach Leykauf das Salz aus der Mischung von doppelt-chromsaurem Kali und Kupfervitriol in dem von Stinde angegebenen Verhältniss dargestellt, bei der Temperatur von circa 30° C. erhalten, sodann mit Ammoniak gefällt und hiervon so lange zugesetzt, bis eine grüne Lösung erfolgte. Diese Lösung enthielt natürlich auch schwefelsaures Kali. Man kann Kupfervitriol auch mit einfach-chromsaurem Kali fällen und den braunen Niederschlag kalt auswaschen und in Ammoniak lösen. Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen von Chromsäure mit Kupferoxyd<sup>2)</sup> ist noch manches nicht aufgeklärt. Der auf letztgenannte Art erzeugte Niederschlag enthält immer Kali, soll übrigens der Formel  $4\text{CuO}, \text{CrO}_3 + 5\text{HO}$  entsprechen. Durch Ammoniak entsteht aus diesem Salze einerseits chromsaures Kupferoxydammoniak  $3\text{CuO}, 2\text{CrO}_3 + 5\text{NH}_3 + \text{HO}$  und andererseits Kupferoxydammoniak. Das Produkt von Stinde wird wol ein Gemisch beider sein.“

G. Th. Gerlach<sup>3)</sup> ermittelte die specifischen Gewichte der Lösungen von Kupfervitriol ( $\text{CuO}, \text{SO}_3 + 7\text{Aq.}$ ) bei 15° C.

Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.	Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.	Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.	Procent- gehalt.	Spec. Gewicht.
0	1,000	7	1,048	14	1,099	21	1,152
1	1,007	8	1,055	15	1,106	22	1,160
2	1,013	9	1,062	16	1,114	23	1,169
3	1,020	10	1,069	17	1,121	24	1,177
4	1,027	11	1,076	18	1,129	25	1,185
5	1,033	12	1,084	19	1,137		
6	1,040	13	1,091	20	1,144		

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 122.

2) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 382 u. 383.

3) G. Th. Gerlach, Dingl. Journ. CLXXXI p. 129; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 541; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1085; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 378.

### Chrompräparate.

Ein schönes grünes Chromoxyd (welches hinsichtlich der Schönheit der Nuance freilich nicht mit dem mit Borsäure und Phosphorsäure dargestellten Chromoxyd verglichen werden kann) wird bekanntlich nach Moser, Wittstein u. A.<sup>1)</sup> durch Glühen von rothem chromsaurem Kali mit Schwefel dargestellt und wird das Verhältniss dieser beiden Körper sehr verschieden angegeben. E. Dieterich<sup>2)</sup>, der bei Befolgung der verschiedenen Vorschriften sehr ungleiche Resultate erhielt, theilt nun darüber Folgendes mit: Die erste Bedingung zur Herstellung eines schönen Chromoxyds ist die Verarbeitung eines möglichst eisenfreien Kalichromates, eine weitere ist die, dass nicht zu viel Schwefel genommen wird und das Chromsalz nicht zu grob pulverisirt ist. Ein sehr schönes Grün erhielt der Verf., indem er 5 Th. doppelchromsaures Kali pulverte, durch ein Drahtsieb, sogenanntes Pferdepulversieb, schlug, mit 1 Th. Schwefelblumen mischte, grosse Hessische Tiegel zur Hälfte fest mit dieser Mischung füllte, den mit einem Ziegelstein bedeckten Tiegel in schwacher Rothglühhitze so lange erhitzte, bis keine Schwefelflamme mehr wahrgenommen wurde, dann aus dem Feuer nahm und bedeckt langsam erkalten liess. Aus der erhaltenen graugrünen bis schwärzlichen blasigen Masse ist durch directes Auslaugen der ausgebrochenen Stücke mit heissem Wasser das schwerlösliche geglühte schwefelsaure Kali nie vollständig zu entfernen, weshalb der Verf. die spröde blasige Masse in eisernen Mörsern pulverte, siebte und dann erst öfters mit Wasser auskochte. Das reine Chromoxyd wurde dann auf Kastenfilter gebracht, ausgepresst und scharf getrocknet. Die trockenen Kuchen waren leicht zerreiblich und das Pulver stellte ein dunkles, schönes, wenn auch nicht feuriges Grün dar. — Ein aus eisenhaltigem, doppelchromsauren Kali erhaltenes Chromoxyd ist schmutzig schwarzgrün; das Eisen ist daraus am leichtesten durch Digestion mit verdünnter Salzsäure zu entfernen. Durch die Zersetzung des als Schwefeleisen gebundenen Eisens tritt Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die Nuance wird leichter und frischer, zugleich geht aber etwas in der Salzsäure gelöstes Chromoxyd verloren. — Aus 5 Th. doppelchromsauren Kalis erhält man  $2\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{3}{4}$  Th. reines Chromoxyd, wie es in der Porcellanmalerei angewendet wird.

Zur Bereitung von (in der Färberei anwendbarer) Chrom-

1) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 Bd. II p. 552.

2) E. Dieterich, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 549; Dingl. Journ. CLXXXII p. 255; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 415.

Wagner, Jahresber. XII.



oxydpräparate<sup>1)</sup> stellte Chaudet<sup>2)</sup> (in Rouen) aus chromsauren Salzen durch Behandlung mit schwefliger Säure schwefelsaures Chromoxyd dar und aus diesem die technisch verwerthbaren Salze. Am besten zersetzt man chromsauren Kalk, Baryt oder chromsaures Bleioxyd durch schweflige Säure, filtrirt den Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd ab und fällt aus dem schwefelsauren Chromoxyd durch Ammoniak oder kohlensaure Alkalien Chromoxyd; schwefelsaures und salpetersaures Chromoxyd wird als Beize für Wolle und Seide verwendet, um mit den verschiedenen Farbstoffen neue Nüancen darzustellen, und für Baumwolle werden die essigsauren, citronsauren und weinsteinsauren Salze des Chromoxyd verwendet, die leicht durch doppelte Zersetzung aus dem schwefelsauren Salze erhalten werden können.

### Kobaltfarben.

Calvet<sup>3)</sup> liess sich (in Frankreich) folgende Verfahren zur Darstellung von Kobaltfarben patentiren. Kobaltblau<sup>4)</sup> stellt er dar durch Glühen eines Gemenges von 5 Th. Ammoniakalaun und 1 Th. schwefelsaurem Kobaltoxydul, Kobaltgrün (Zinkgrün)<sup>5)</sup> dadurch, dass er den Alaun durch Zinkvitriol ersetzt, und Kobaltbraun durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Kobaltoxydul, schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Eisenoxydul.

### Uranpräparate.

A. Patera<sup>6)</sup> giebt eine Methode an der Bestimmung des Urans in seinen Erzen<sup>7)</sup>. Nach derselben wird eine gewogene Menge von der zu probirenden Substanz in Salpetersäure gelöst, wobei ein starker Säureüberschuss möglichst zu vermeiden ist. Die saure Auflösung wird mit Wasser verdünnt und, ohne abfiltrirt zu werden,

1) Jahresbericht 1859 p. 535 u. 536; 1860 p. 513.

2) Chaudet, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 98.

3) Calvet, Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 173.

4) Jahresbericht 1856 p. 160.

5) Jahresbericht 1856 p. 158; 1860 p. 284; 1861 p. 266; 1863 p. 364.

6) A. Patera, Les Mondes 1866 No. 6 p. 234; Chemical News 1866 No. 342 p. 291; Dingl. Journ. CLXXX p. 242; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 V p. 228; Polyt. Notizbl. 1866 p. 222; Polyt. Centralbl. 1866 p. 831; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 208.

7) Eine andere Methode der Werthbestimmung der Uranerze gab Patera im Jahre 1849; siehe Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1849 p. 584.

mit kohlensaurem Natron übersättigt. Hierauf wird die Lösung gekocht, um das Uran vollständig zu lösen und um die etwa gebildeten Bicarbonate von Eisen, Kalk u. s. w. aus der Auflösung zu bringen. Die Lösung von Uranoxyd in kohlensaurem Natron, welche ausser Uranoxyd nur Spuren fremder Stoffe beigemengt enthält, wird durchs Filter gegossen und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus der nun alles Uran enthaltenden Auflösung wird dasselbe durch eine Auflösung von Aetznatron als saures uransaures Natron ausgefällt. Der schön orangefarbige Niederschlag wird abfiltrirt, nur wenig gewaschen und dann getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag möglichst vom Filter getrennt und im Platintiegel geglüht, das für sich verbrannte Filter wird dazu gegeben; beides nach dem Glühen auf ein kleines Filter gebracht, lässt sich nun sehr gut auswaschen, worauf der ganze Uranniederschlag nochmals getrocknet und geglüht wird. Das erhaltene Produkt ist saures uransaures Natron, aus welchem der Uranoxyduloxydgehalt der Probe, nach welchem der Werth des Erzes bestimmt wird, leicht zu berechnen ist. Es entsprechen nämlich nach dem Verf. 100 Theile saures uransaures Natron 88,3 Theilen Uranoxyduloxyd<sup>1)</sup>. Zahlreiche Proben, welche in Joachimsthal angestellt worden, gaben so scharfe Resultate, dass diese Probe, welche von einem in analytischen Arbeiten weniger Geübten leicht ausgeführt werden kann, als Einlöseprobe bei der Uebnahme von Uranerzen benutzt wird.

Wie es schon früher von E. Fr. Anthon<sup>2)</sup> geschehen, so lieferte gegenwärtig E. Vysocky<sup>3)</sup> eine Beschreibung der Urangelbfabrik zu Joachimsthal in Böhmen. Das gequetschte Uranerz wird erst für sich vorgeröstet, dann im gerösteten Zustande mit 1,5 Proc. calcinirter Soda und 2 Proc. Natronsalpeter bestreut, nach dem Auskühlen ausgewaschen, nach dem Auswaschen mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure extrahirt und die Lauge mit überschüssiger Sodalösung gefällt. Der Verf. beschreibt hierauf ausführlich die Methode der Bereitung von lichtem und orangefarbigem Urangelb und von Uranoxyd-Ammoniak und giebt zum Schlusse statistische Nachweise über Grösse der Produktion und Preisverhältnisse.

1) Fresenius macht (Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 V p. 229) darauf aufmerksam, dass unter Uranoxyduloxyd Paterna nur die von Pélilot beschriebene Verbindung  $Ur_4O_3 = 2 UrO, Ur_2O_3$  verstehen kann, wonach 100 Th.  $NaO, 2 Ur_2O_3$  87,68 Th.  $Ur_4O_3$  entsprechen.

2) Jahresbericht 1860 p. 259.

3) E. Vysocky, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1866 No. 24; Dingl. Journ. CLXXXI p. 448; Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 494.



## Quecksilberpräparate.

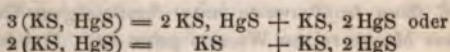
R. Schneider<sup>1)</sup> fand eine neue Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium<sup>2)</sup>. Bei der Bereitung des Zinnober auf nassem Wege nach Kirchhoff's Verfahren<sup>3)</sup> enthält die kalische Lösung viel Quecksilber und giebt nach dem Eindampfen zunächst einen Krystallanschuss von unterschwefligsaurem Kali und zuletzt eine farblose, aus seideglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse, welche nach Brunner die Zusammensetzung  $\text{KS}_2\text{Hg} + 5 \text{HO}$  hat. Diese Verbindung ist nicht sehr beständig. Der Verf. fand in einem Präparate, welches mehrere Jahre in einem luftdicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt war, hellolivengrüne, lebhaft perlmutterglänzende Krystallblättchen einer bis jetzt unbekannten Verbindung. Dieselbe bewies sich bei der Analyse als nach der Formel  $\text{KS}_2\text{Hg}$  zusammengesetzt (gef.: 16,63 K, 69,65 2 Hg, 16,72 3 S; ber.: 13,07 K, 70,80 2 Hg, 16,30 3 S). Unter dem Mikroskop stellen sich die Krystalle der neuen Verbindung als dünne, mit dunkelgelber Farbe durchscheinende Blätter dar, die allem Anscheine nach dem rhombischen Systeme angehören, die aber gewöhnlich durch Abstumpfung zweier Seitenkanten als dünne, sechsseitige Tafeln erscheinen. Gegen Wasser verhalten sie sich dem farblosen Sulphosalze von Brunner ganz ähnlich; wie dieses werden sie beim Uebergiessen mit Wasser sofort zersetzt, unter Auflösung von Schwefelkalium und Ausscheidung von Schwefelquecksilber, das die Gestalt und den Glanz der ursprünglichen Krystalle beibehält. Auch beim Uebergiessen mit Salzsäure von mässiger Concentration zersetzen sie sich sofort, indem schwarzes Schwefelquecksilber ausgeschieden und Schwefelwasserstoff (aus dem Schwefelkalium) entwickelt wird. Ganz ebenso verhalten sie sich gegen Salpetersäure. Bei der Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit bleibt die Verbindung in der Kälte unverändert; beim Erwärmen mit Ammoniak schwärzt sie sich durch Ausscheidung von Schwefelquecksilber. Aehnlich wie Ammoniak wirkt Kalilösung, nur in der Wärme, nicht in der Kälte findet Zersetzung statt und deshalb kann die Verbindung auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Kalilösung lange Zeit unverändert aufbewahrt werden. Durch Chlorgas wird das neue Sulfosalz unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorkalium

1) R. Schneider, Poggend. Annal. CXXVII p. 488; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 238; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 288; Chem. Centralbl. 1866 p. 572.

2) Jahresbericht 1855 p. 132; 1856 p. 152; 1865 p. 215 u. 390.

3) Scherer's Journ. für Chemie II p. 290 (Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 Bd. III p. 486).

und Quecksilberehlorid leicht und vollständig zersetzt. Uebergiesst man dasselbe mit starkem Chlorwasser oder mit einem Gemische aus chlorsaurem Kali und Salzsäure, so findet gleichfalls sofort Zersetzung statt, wobei der grösste Theil des Schwefels ausgeschieden, ein kleinerer Theil zu Schwefelsäure oxydirt wird. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Verbindung vorübergehend zu einer schmutzigbraunen Masse; bei stärkerem Erhitzen sublimirt etwas Quecksilber, dann schwarzes Schwefelquecksilber, und der Rückstand, der nun aus einem Polysulfuret des Kaliums zu bestehen scheint, nimmt beim Erkalten eine gelbbraune Farbe an. Nach diesem Allen besitzt die Verbindung einen nur geringen Grad von Beständigkeit und ist zum Zerfallen in ihre näheren Bestandtheile ausserordentlich geneigt. Wie die Bildung derselben stattgefunden habe, darüber können vorläufig nur Vermuthungen angestellt werden. Man könnte sie entstanden denken durch Zerfallen des krystallisirten Sulfosalzes von Brunner, etwa nach einer der folgenden Gleichungen:



Es fehlt bis jetzt an jedem sicheren experimentellen Anhalt, um entscheiden zu können, ob überhaupt eine dieser beiden Zersetzungs-gleichungen Gültigkeit habe, und welcher von beiden der Vorzug einzuräumen sei. Auch ist der Verf. trotz wiederholter Versuche für jetzt ausser Stande, eine Methode anzugeben, nach der diese Verbindung willkürlich hervorgebracht werden könnte; die Zeit scheint bei ihrer Bildung ein wesentlicher Faktor zu sein.

### Silberpräparate.

W. Reissig<sup>1)</sup> hat mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten Vogel's<sup>2)</sup> Untersuchungen angestellt über das Verhalten des Jodsilbers im Lichte für sich und im Contacte mit Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd.

*I. Versuchsreihe: Reines Jodsilber.* — A. Die Bildung von Jodsilber kann sowol erfolgen, indem man die Lösung eines Silbersalzes mit Hydrojod oder mit einem wässrigen Jodmetalle niederschlägt, oder indem man beide Körper direct auf einander wirken lässt. Die Reindarstellung eines absolut reinen Jodsilbers ist kaum zu erreichen, wenn man dasselbe durch Zusammenbringen von  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  und Jodkalium bereitet. Fällt man die Verbindung aus überschüssiger Hölle-

1) W. Reissig, Wiener Akad. Ber. LII p. 655; Chem. Centrall. 1866 p. 497.

2) Jahresbericht 1862 p. 338; 1864 p. 287.



steinlösung, so hängen derselben Spuren von  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  auf das Hartnäckigste an; durch Niederschlagen von Jodsilber aus überschüssiger Jodkaliumlösung lässt sich nur ein Niederschlag darstellen, der, wenn auch in geringen Mengen, Jodkalium enthält, das sich gleichfalls durch Aussüssen mit Wasser schwer entfernen lässt, und auf diesen That-sachen basirt das verschiedene Verhalten der beiden Lösungen auf das Licht. Es schien von besonderem Interesse, ein absolut reines Jodid darzustellen, und gestützt auf die von Field<sup>1)</sup> gefundenen That-sachen, dass frisch gefälltes  $\text{AgCl}$  sowol wie  $\text{AgBr}$  durch Digestion mit einer concentrirten Jodkaliumlösung derart zerlegt werden, dass sich aus denselben Jodsilber erzeugt, während Chlor- resp. Bromlösung in Lösung gehen, verfuhr der Verf. zur Darstellung des reinen Jodsilbers folgendermaassen: Es wurde eine grössere Menge durch Zersetzung von  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$ -Lösung mit Jodkalium erhaltenes Jodsilber bei Lichtabschluss in überschüssigem Jodkalium aufgelöst, das vollkommen jod-säurefrei und sonst rein war. Die Lösung wurde nach längerem Stehen filtrirt und dann tropfenweise unter beständigem Umrühren in eine sehr grosse Menge reinen Wassers gebracht. Das hierdurch gefällte Jodsilber wurde durch Decantiren auf das Sorgfältigste gewaschen und getrocknet. Alle diese Operationen wurden unter Lichtabschluss ausgeführt. Wenn man so dargestelltes Jodsilber der directen Bestrahlung im Sonnenlichte aussetzt, so gewahrt man keine sichtbare Veränderung, und nur die Stellen, an welchen das Licht am intensivsten wirken konnte, färben sich etwas dunkler gelb; und zwar verhält sich die belichtete Verbindung, sämmtlichen Lösungsmitteln und Reagentien gegenüber, vollkommen wie nicht belichtetes Jodsilber: eine chemische Veränderung ist also nicht vor sich gegangen. Um das Verhalten des reinsten Jodsilbers im Lichte zu prüfen, wenn es demselben in sehr dünnen Schichten dargeboten wird, überzog der Verf. eine Glasplatte mit Collodium, das mit reinstem Jodkalium versetzt war, brachte dieselbe in eine Lösung von  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  (unter Lichtabschluss), wusch ab, übergoss nun das auf der Platte befindliche Jodsilber mit einer (mit Jodsilber gesättigten) Lösung von Jodkalium und liess dieselbe wenigstens 6 Stunden einwirken. Dieses im Collodium höchst fein zertheilte Jodsilber zeigte, bei directem Sonnenlichte (unter einem Negative) lange Zeit und ohne Ausschluss thermetischer Wirkungen belichtet, oftmals sehr deutliche Bilder, aber die Untersuchung liess keine chemische Veränderung nachweisen. Wurde dagegen eine solche Platte im zerstreuten Tageslichte oder im Schatten lange unter einem Negative exponirt, so zeigte sich zwar weder ein sichtbares Bild, noch traten Anzeichen einer chemischen Veränderung ein, jedoch die Stellen der

1) *Dingl. Journ.* CLX p. 288.

Collodium-Jodsilberplatte, die von dem Lichte stärker getroffen waren, eigneten sich vorzüglich das metallische Silber an, welches sich ausscheidet, wenn man auf die Platte eine (Essigsäure haltende) Eisenvitriollösung, mit einigen Tropfen Silberlösung versetzt, bringt.

B. Jodsilber, welches man durch directes Zusammenbringen von höchst fein zertheiltem metallischen Silber und Jod darstellen kann, zeigte kein anderes Verhalten, wie die nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte Verbindung; dagegen ergeben sich besondere und theilweise höchst merkwürdige Unterschiede, wenn man Jod auf eine Collodiumschicht einwirken lässt, die höchst fein zertheiltes Silber enthält. Die Darstellung der Platten wurde folgendermaassen bewerkstelligt: Ein mit reinstem Jodkalium versetztes Collodium wurde auf eine Platte gebracht, diese in ein Silberbad und mit der anhängenden Lösung sodann einige Stunden dem Tageslichte ausgesetzt und diese dann mit einer ( $\bar{A}$  haltenden) Eisenvitriollösung übergossen. Das auf der Platte befindliche unzersetzte Jodsilber löst man durch KCy auf und wäscht dieselbe höchst vorsichtig ab. Die Analyse eines so dargestellten Silbers ergibt dessen vollkommene Reinheit, wenn man nicht zu wenig Essigsäure der Eisenlösung zusetzt und diese nicht zu concentrirt (zweiprocentig) nimmt; sonst enthält es Spuren von schwefelsaurem Eisenoxyd beigemengt. Wenn man eine solche Platte mit einer geringen Menge Jodwasser oder mit einer Jodkaliumlösung übergiesst, die durch Einleiten von Chlor freies Jod enthält, so wird das vorhandene metallische Silber *nicht vollständig* in Jodsilber verwandelt. Wäscht man sorgfältig die Jodflüssigkeit ab und exponirt eine solche Platte in trockenem Zustande unter einem Negative, so erscheint ohne Weiteres (oft nach 20—30 Sekunden) ein sichtbares, vortrefflich modellirtes Bild. Eine genaue Untersuchung dieser Vorgänge ist leider nicht mit Sicherheit zu verfolgen, denn die mehr oder minder starke Undurchsichtigkeit der Collodiumsilberplatten (von denen gerade die am reichsten mit Silber bedeckten die besten Erfolge geben) gestatten nicht, die Einwirkung von Reagentien mit Sicherheit zu beobachten, wobei noch das Vorhandensein des Silbers in metallischem Zustande in Betracht kommt. Doch ist es wahrscheinlich, dass die Entstehung dieser Bilder (s. w. u.) darnach zu erklären ist, dass Jodsilber mit metallischem Silber in Berührung bei der Belichtung Jod ausscheidet, das von demselben aufgenommen wird, während sich  $\text{Ag}_2\text{I}$  bildet. Eine mit (im Collodium enthaltenem) metallischem Silber bedeckte Glasplatte, deren Silber durch eine reichlich angewendete concentrirte Lösung von Jod in Jodkalium *vollständig* in Jodsilber verwandelt ist, zeigt bei längerer Belichtung das gleiche Verhalten, wie die direct dargestellten Jodsilberplatten. Eine Jodausscheidung



fand merkwürdiger Weise in dem Falle statt, als das Collodium der Platte mit Ricinusöl versetzt war.

*II. Versuchsreihe: Jodsilber und Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd.* — Das zur Untersuchung verwendete salpetersaure Silber, von allen Verunreinigungen frei, wurde durch sechsmaliges Umkrystallisiren vollkommen säurefrei erhalten. Das zur Lösung gebrauchte Wasser wurde durch Destillation aus einer Glasretorte erhalten, in der noch niemals eine Destillation vorgenommen worden war. Diese Operation wurde dreimal unter den von Bunsen angegebenen Vorsichtsmaassregeln wiederholt. Die durch das Zusammenbringen dieser reinsten Körper erhaltenen Auflösungen zeigten nun bei der Bestrahlung durch Sonnenlicht durchaus keine chemische Veränderung. Weder eine Silberausscheidung, die Vogel beobachtet hat, konnte bei sorgfältigster Untersuchung entdeckt werden, noch auch eine sonstige Veränderung. Die Flüssigkeit blieb wasserklar und neutral. Da Lösungen von  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  mit Collodiumwolle in Berührung sich möglicherweise anders verhalten konnten, wurde das vollkommen reine Präparat unter Lichtabschluss in absolutem Alkohol bis zur vollständigsten Sättigung gelöst, dieser mit der Hälfte reinsten Aethers versetzt und nach sorgfältigem Abgiessen von dem hierdurch theilweise ausgefallten  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  wurde eine genügende Menge Collodiumwolle, die vollkommen chlorfrei war, in das Gemisch gebracht. Mit diesem Collodium wurden Glasplatten überzogen und diese in eine Auflösung des reinsten  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  gebracht. Nach dem Herausnehmen wurden dieselben stundenlang bis mehrere Tage dem Lichte ausgesetzt, indem das Verdampfen der Flüssigkeit dadurch beseitigt wurde, dass die Platte in einem mit Wasserdampf vollständig gesättigten Glaskasten enthalten war. Jedoch weder eine Abscheidung von Silber, noch sonst eine chemische Veränderung konnte wahrgenommen werden. Auch auf Platten, die in ähnlicher Weise feucht erhalten und mit Hülfe eines Objectivs lange Zeit belichtet wurden, liess sich kein Bild zum Vorschein bringen, wenn über dieselbe eine mit Essigsäure versetzte Eisenvitriollösung gegossen wurde. Aus diesen Versuchen folgt, dass salpetersaure Silberlösungen bei der Belichtung durchaus keine Zersetzung erleiden. Eine solche lässt sich nur dann beobachten, wenn das  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  Silberoxyd gelöst enthält oder nicht in absolut reinem Wasser aufgelöst war. Wenn man chemisch reines Jodsilber, mit einer Schicht reinsten  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$ -Lösung bedeckt, den directen Sonnenstrahlen oder längere Zeit dem diffusen Lichte aussetzt, so gewahrt man, dass sich die hellgelbe Farbe des Jods nach und nach in eine dunkelbräunliche umwandelt, die durch das darunterliegende Jodsilber einen Stich ins Grünliche erhält.

Unternimmt man diesen Versuch mit grösseren Mengen Jodsil-

bers, die der bessern Lichteinwirkung wegen in dünneren Schichten ausgebreitet und öfter vertheilt werden, und verwendet man dabei grosse Mengen von  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$ -Lösung, so sieht man, dass sich aus der Masse des Jodids bei der durch die Sonne stattfindenden Erwärmung kleine Gasbläschen entbinden. Die Flüssigkeit, vorher vollkommen neutral, nimmt nunmehr nach und nach eine saure Reaktion an. Allein trotz aller angewandten Mühe war es unmöglich, eine zu einer quantitativen gasometrischen Analyse genügende Menge jenes Gases zu erhalten, weshalb nur qualitativ der Nachweis geführt werden konnte, dass dasselbe in der That fast vollkommen reiner Sauerstoff ist. Die Silberlösung, welche zu diesen Versuchen gedient hatte, reagirte entschieden sauer. Durch eigens zu diesem Zwecke angestellte synthetische Versuche wurde erwiesen, dass man mit Hülfe des Lackmuspapieres noch in einer (10 Proc. enthaltenden) Silberlösung freie Salpetersäure erkennen kann, wenn auf 8—10,000 Th. Flüssigkeit 1 Th. wasserfreier  $\text{NO}_3$  zugegen ist. — Die Gegenwart freier Säure in der Silberlösung gestattet aber nur den Schluss, dass diese Salpetersäure ist. Würde bei der Belichtung Jodsäure, d. h. jodsaures Silber, gebildet ( $2 \text{AgI} + \text{AgO}, \text{NO}_3 = \text{Ag}_2\text{I} + \text{AgO}, \text{IO}_3 + \text{N}$ ), so würde sich keine saure Reaktion beobachten lassen. Demungeachtet wurde eine Prüfung auf  $\text{IO}_3$  vorgenommen. Eine grössere Quantität des bestrahlten Jodsilbers mit der Silberlösung wurde in eine genügende Menge Wassers gegeben und bei vollkommenem Lichtabschluss mit  $\text{NaCl}$  unter Vermeidung eines grössern Ueberschusses gefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, zur Trockne gebracht und mit Kohle und kohlensaurem Natron geglüht. Die bekannte Jodreaktion mit  $\text{NO}_3$  gab in der Masse die vollständige Abwesenheit von Jod zu erkennen. Auch das Erwärmen einer kleinen Menge des Rückstandes, der nicht mit  $\text{C}$  und  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2$  behandelt war, mit concentrirter reiner Salzsäure und Einleiten der Dämpfe in Jodkaliumlösung gab ein vollkommen negatives Resultat. Jodsäure ist also nicht vorhanden. Digerirt man die von der Silberlösung befreite Verbindung zur Entfernung des unzersetzten Jodsilbers mit concentrirter  $\text{NaO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, so bleibt in höchst geringen Mengen ein bräunlich-schwarzer Körper zurück. Behandelt man denselben mit  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{KO}$ ,  $\text{CO}_2$  auf  $\text{C}$  vor dem Löthrohre und zerreibt die Masse, so sieht man deutlich Flitterchen von Silber und die Jodreaktion ergiebt in der Lösung der geglühten Masse das Vorhandensein von Jod, obwol es einigemal nicht gelang, dasselbe nachzuweisen. Hieraus ergiebt sich, dass das vom Lichte längere Zeit getroffene Jodsilber in eine niedere Verbindungsstufe, in Silberjodür  $\text{AgI}_2$  wahrscheinlich umgewandelt wird. — Freies metallisches Silber konnte bei diesem Vorgange nicht entdeckt werden. Der erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit der Verbindung überein,



die man nach Vogel erhält, wenn man auf Silberchlorür Jodkalium einwirken lässt. Er löst sich, wie es scheint, schwierig in Jodkaliumlösung, wird durch  $\text{NH}_4\text{O}$  nicht verändert oder gelöst, während er einer Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nicht widersteht; ob derselbe Sauerstoff enthält, ist nicht mit Sicherheit zu ermitteln.

Die Veränderung, welche das in einer Collodiumplatte unter  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$ -Lösung befindliche Jodsilber erfährt, manifestirt sich, wenn die Platte genügend lange feucht erhalten wird, durch ein ohne Weiteres hervortretendes negatives Bild.

Von grosser Wichtigkeit für die theoretische Photographie ist die Veränderung, die das Jodsilber auf einer Collodiumplatte bei sehr kurzer Belichtung unter nicht zu concentrirten oder verdünnten Silberlösungen erfährt. Mikroskopische Besichtigung und chemische Reactionen lassen keine physikalische noch chemische Veränderung der Schicht erkennen, die erst dann hervortritt, wenn eine mit Essigsäure versetzte Eisenvitriollösung darüber gegossen wird. In diesem Falle schlägt sich an den belichteten Stellen metallisches Silber nieder.

Hätte eine bemerkbare Jodausscheidung bei kurzer Belichtung stattgefunden, so müsste ohne Zweifel der Silbergehalt der Lösung verringert worden sein, die mit dem Jodsilber in Berührung war. Die Analysen ergaben:

A. Silberlösung (mit Jodsilber gesättigt ohne Belichtung)	B. Silberlösung (mit Jodsilber gesättigt nach 15'' Belichtung)
9,47 Proc. Silber	9,41 Proc. Silber
9,53   "   "	9,49   "   "
Mittel 9,50 Proc.	Mittel 9,45 Proc.

Dass aber trotzdem eine chemische Zersetzung des Jodsilbers stattgefunden hat, ergibt sich aus Folgendem: Wenn man eine dem Lichte dargebotene Platte vorsichtig abwäscht und im Dunkeln feucht aufbewahrt, so lässt sich nach tagelangem Liegen dieser Platte ein Bild mit Eisenlösung hervorrufen. Uebergiesst man eine Platte, die exponirt war, mit unterschwefligsaurem Natron, um das unveränderte Jodsilber aufzulösen, so giebt diese ein Bild mit Eisenvitriollösung und Silber. Es erscheint aber kein Bild, wenn man diese fixirten Platten mit Jodwasser übergiesst. Dies deutet mit Gewissheit darauf hin, dass sich das Jodsilber durch die Belichtung in eine niedere Verbindungsstufe des Jods mit dem Silber verwandelt hat, die sich durch Jodaufnahme wieder in gewöhnliches Jodid verwandelt. Uebergiesst man chemisch reines Jodsilber mit einer ganz gesättigten Höllesteinlösung, oder bringt man auf unter verdünnten Lösungen von  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  befindliches Jodsilber ein Stück krystallisirten oder geschmolzenen Silbersalpeters, so scheidet die Verbindung in zerstreutem Tageslichte

in kurzer Zeit einen röthlichen, dem Jod höchst ähnlichen Körper aus, welcher dieselbe in dünner Schicht überzieht. Stellt man den Versuch derart an, dass das unter der concentrirten Silberlösung befindliche Jodsilber direct von den Sonnenstrahlen getroffen wird, so verwandelt sich, aber nur da, wo das Licht direct einwirkt, der röthliche Körper in gelbes Jodsilber, indem dann auch die Flüssigkeit sauer reagirt und freie Salpetersäure enthält. Die Silberlösung wird also durch das Licht durch Jodeinwirkung in  $\text{AgI}$ ,  $\text{NO}_3$  und Sauerstoff zerlegt. Eine gleiche Veränderung tritt ein, wenn man dem rothgefärbten Jodide (samt  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$ ) reines Wasser oder irgend eine wässrige Salzlösung zufügt. Wenn man durch vorsichtiges Verdampfen an der Luftwärme die Masse zum Trocknen bringt und mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff übergiesst, so verändert sich deren röthliche Farbe nicht im mindesten, und die genannten Körper entziehen derselben auch nicht eine Spur Jods. Erhitzt man die Masse vorsichtig bis über  $100^\circ$ , so sublimirt ebenfalls kein Jod; ja man kann dieselbe bis zum Schmelzen des beigemengten  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_3$  erhitzen, ohne dass die röthliche Farbe verschwindet. Es gestatten denn auch diese Versuche keine andere Deutung, als dass der aus dem Jodsilber unter concentrirter Silberlösung ausgeschiedene Körper kein Jod, sondern ein Superjodid des Silbers sei.

Nach der Mittheilung von A. Classen<sup>1)</sup> lässt sich die Bestimmung von Silberoxyd sehr leicht und genau durch Reduktion mittelst Kadmium als metallisches Silber ausführen. Hat man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so dampft man unter Zusatz von Schwefelsäure ein, bis sämtliche Salpetersäure ausgetrieben ist, löst das schwefelsaure Silberoxyd in heissem Wasser auf und bringt ein Stäbchen Kadmium in die betreffende Flüssigkeit. Die Reduktion des Silberoxyds erfolgt augenblicklich, das ausgeschiedene Metall lässt sich sehr leicht vom Kadmium entfernen und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen, welche rasch und ohne allen Verlust durch Decantiren mit heissem Wasser gereinigt werden kann. Man kann die Reduktion in einem vorher tarirten Porcellantiegel vornehmen, das Silber wird auch hier vollständig ausgefällt. Da dem reducirten Metall leicht etwas Kadmium beigemengt sein kann, so thut man gut, die noch saure Flüssigkeit so lange zu erwärmen, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet. In der klaren Flüssigkeit lässt sich keine Spur Silber mehr nachweisen. Das reducirte Silber wird so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr

1) A. Classen, Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 217; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 330; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 304; Chem. Centralbl. 1866 p. 605.



mit Chlorbarium giebt, dann getrocknet und zuletzt geglüht. Die schwarze Farbe des gefällten Silbers geht hierbei in die silberweisse über. — Die erhaltenen Resultate sind genau. Die Reduktion Silberoxydverbindungen mittelst Kadmium geht sehr rasch vor selbst wenn dieselbe in Porcellangefässen ausgeführt wird. Da Kadmium sich nur wenig in verdünnter Säure löst, lässt sich ein dasselbe Stück zu vielen Reduktionen benutzen, ohne dass dasselbe seine glatte Oberfläche verliert. Frisch gefälltes Chlorsilber lässt sich ebenfalls auf diese Weise leicht in metallisches Silber überführen als solches bestimmen. Die vielen Vortheile, welche das Kadmium Zink gegenüber bei derartigen analytischen Arbeiten darbietet, man bei Anwendung desselben leicht erkennen.

---

## β) Organisch-chemische Präparate.

### Citronensäure.

Die Fabrikation der Citronensäure, einer Säure, welche nicht nur zur Bereitung erfrischender Getränke, sondern auch in den Färbereien und Zeugdruckereien in erstaunlicher Menge consumirt wird, geschieht bekanntlich in England aus dem bis zur Syrupeconsistenz eingedampften sicilianischen Citronensaft. Man behandelt ihn dort zunächst mit Kreide (wenn man nicht dem Witherit<sup>1)</sup> den Vorzug giebt), worauf sich die Citronensäure als unlöslicher citronensaurer Kalk abscheidet. Diesen wäscht man gut mit kaltem Wasser aus und setzt eine genau hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure zu; unlöslicher Gyps scheidet sich ab und die Citronensäure geht in Lösung über, aber nicht in reinem Zustande, sondern zugleich mit dunklen Farbstoffen, welche ihr hartnäckig anhängen. Dieselben werden theils schon bei der Eindampfung des rohen Saftes gebildet, dessen Farbe eben dadurch bis Schwarzbraun verändert wird; theils entstehen sie durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den citronensauren Kalk. Man entfernt die Farbstoffe so viel als möglich durch Filtriren über Thierkohle und dampft dann bis zum Krystallisationspunkte ab. Die bei der Abkühlung sich ausscheidenden Krystalle sind noch immer braun gefärbt und müssen deshalb noch einmal aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, eingedampft und zur Krystallisation gebracht werden. Die ganze Fabrikation ist ziemlich umständlich und schwierig, wird es aber noch mehr durch die Eigenschaft des Citronensaftes, unter unbekannten Umständen in Gährung zu gerathen, wobei die Citronensäure ganz zerstört würde. Häufig kommt der Saft schon in ganz verdorbenem Zustande in England an. Man versuchte deshalb, zugleich auch um an Transportkosten zu sparen, die Darstellung des citronensauren Kalkes in Sicilien selbst vorzunehmen. Durch die Indolenz der Bewohner und

1) Jahresbericht 1858 p. 430.



den Unverstand der frühern Regierung Siciliens wurden den englischen Unternehmern ganz unglaubliche Schwierigkeiten in den Weg gelegt; was aber das Schlimmste war, es zeigte sich bald, dass der feste citronensaure Kalk jener Gährung kaum weniger ausgesetzt war als der Citronensaft. Man musste deshalb von seiner Darstellung wieder absehen, und die Sache blieb auf dem alten Punkte, bis ganz vor Kurzem durch Perret<sup>1)</sup> ein Vorschlag gemacht wurde, welcher jenem Uebelstande abzuhelpen verspricht. Nach seiner Angabe erhält man durch Behandlung des Citronensaftes mit Magnesia Verbindungen, welche der Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit lange Zeit ohne den mindesten Schaden Widerstand leisten und fast vollkommen unveränderlich sind. Man soll daher den frischen Saft sofort nach dem Auspressen mit einem Ueberschusse von Magnesia behandeln, welche als kohlensaures Salz in Form von Magnesit in Süditalien sich in grosser Menge und hinreichender Reinheit findet. Dadurch bildet sich ein vollkommen unlösliches Salz, dreifach-citronensaure Magnesia, in der Form eines sehr dichten körnigen Pulvers. Wenn man dazu eine frische Menge von Citronensaft setzt, welcher nahezu siedend heiss ist, so erhält man eine Lösung von zweibasisch-citronensaurer Magnesia, welche beim Abkühlen fast vollkommen reine Krystalle giebt. Diese Form ist am besten für den Transport geeignet und wird nach Perret wol in Kurzem die einzige werden, in welcher die Citronensäure nach England exportirt wird. Freilich muss dann die Art der Fabrikation danach umgeändert werden (worüber in unserer Quelle nichts erwähnt ist); denn bei der Behandlung mit Schwefelsäure wird sich die schwefelsaure Magnesia, ein so leicht lösliches Salz, nicht so leicht wie der Gyps von der Citronensäure trennen lassen. (Man wird wol die citronensaure Magnesia durch Chlorbarium in das Barytsalz überzuführen und dieses dann durch Schwefelsäure zu zersetzen haben. Freilich ist in diesem Falle nicht abzusehen, warum man nicht sofort aus dem rohen Citronensaft durch Sättigen mit Barytcarbonat citronensauren Baryt darstellt. D. Red.).

Um eine reinere Citronensäure zu erhalten, schlägt Fr. Row<sup>2)</sup> vor, den Citronensaft vor dem Neutralisiren mit Kreide mit Wasser zu verdünnen, wodurch ein Theil der in dem Saft vorhandenen gummösen und schleimigen Bestandtheile unlöslich sich abscheide. Da zur

1) Perret, Chemical News 1866 No. 324 p. 83; No 325 p. 100; Bullet. de la société chim. 1866 Janvier p. 42; Dingl. Journ. CLXXX p. 246; Polyt. Centralbl. 1866 p. 892; Chem. Centralbl. 1866 p. 431; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 156; Würtemberg. Gewerbebl. 1866 p. 358; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1866 p. 335; Polyt. Notizbl. 1866 p. 314.

2) Fr. Row, Chemic. News 1866 No. 321 p. 40; Monit. scient. 1866 p. 222.

stallisation der Citronensäure ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure in der Lauge sein muss, so kommt es vor, dass durch wiederholtes Concentriren der Mutterlaugen die Schwefelsäure sich derart ansetzt, dass sie auf die Laugen zerstörend einwirkt. Um diesem Uebel abzuheben, muss man von Zeit zu Zeit diese Mutterlaugen auf eine neue Portion von citronensaurem Kalk einwirken lassen. Man begünstigt dadurch nicht allein den Ueberschuss an Schwefelsäure, sondern wirkt auch noch einen reichlichen flockigen Absatz von fremden Stoffen, die in Lösung befindlich waren. Dieser Absatz besteht aus kohlensaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde. Derselbe scheidet sich am besten aus Lösungen ab, welche in 4 Litern 1 Kilogramm Citronensäure (= 1,60—1,62 spec. Gew.) enthalten.

#### Ameisensäure.

Die im vorigen Jahresbericht <sup>1)</sup> bereits erwähnte Arbeit Jodin's über eine physiologisch interessante Eigenschaft ist nun *in extenso* <sup>2)</sup> erschienen. Wir theilen dieselbe auszugsweise mit. Zwischen dem Thier- und Pflanzenreich könnte man bei einer Classification in gewisser Beziehung die Hefe und ähnliche Pflanzen stellen, die wie die Thiere ihren Stickstoff aus Ammoniak und Salpetersäure ziehen können, dagegen aber wie das Thier den Kohlenstoff bloß zu assimiliren vermögen, wenn er ihnen im Zustande einer ternären Verbindung dargeboten wird. Der Verf. hat nun schon seit längerer Zeit durch Versuche die einfachste ternäre Verbindung zu ermitteln gesucht, deren Kohlenstoff noch durch die genannten Pflanzen assimilirbar ist, und hat gefunden, dass beinahe alle ternären Verbindungen thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, Zucker, Weinsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Oxalsäure etc. etc. in Verbindung mit Ammoniak, Phosphorsäure, Kali etc. Flüssigkeiten geben, in welchen unter günstigen Umständen sich Organismen auf Kosten der ternären Kohlenstoffverbindung entwickeln können. Eine Ausnahme hiervon macht nun die Ameisensäure, die weder in freiem noch in gesättigtem Zustande mit Phosphorsäure, Ammoniak, Kali etc. eine ernährende Flüssigkeit erzeugen kann. Der Verf. hat länger als sechs Monate derartige Mischungen aufheben können, ohne dass die geringste Spur einer Vegetation die vollkommene Klarheit der Flüssigkeit und ihre chemische Zusammensetzung geändert hätte. Bringt man in eine Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1865 p. 401.

<sup>2)</sup> Jodin, Compt. rend. LXI p. 1179; Monit. scientif. 1866 p. 66; Bull. de la société chim. 1866 Juin p. 450; Chemical News 1866 No. 333 p. 169; Chem. Centralbl. 1866 p. 139.



ausser den gewöhnlichen Mineralbestandtheilen der Pflanzennahrung Ameisensäure und Zucker und sättigt erstere genau mit Kalk oder einem Alkali, so entwickelt sich bald eine reichliche Vegetation, und man findet schliesslich, dass eine grössere oder geringere Menge Ameisensäure während derselben verschwunden ist, jedoch lässt es der Verf. dahingestellt, ob dieses Verschwinden der Ameisensäure in diesem Falle wirklich auf einer Assimilation ihres Kohlenstoffs von Seiten der Pflanze beruht, oder ob sie nicht etwa bedingt wird durch eine ausserhalb des Organismus vor sich gehende Oxydation. Lässt man aber auch nur eine geringe Menge freier Ameisensäure in der Flüssigkeit, so bleibt die zuckerhaltige Flüssigkeit auch unter den günstigsten Umständen unverändert. Eine Vergleichung, die der Verf. mit Rücksicht auf diese Eigenschaft zwischen Phenylsäure und Ameisensäure anstellte, fiel entschieden zu Gunsten der letzteren aus. Von Flüssigkeiten, von denen die eine unter sonst gleichen Bedingungen Ameisensäure, die andere Phenylsäure enthielt, zeigte sich die erstere weit weniger zur Entwicklung von Organismen geneigt als die zweite. Bei Versuchen, die der Verf. bezüglich der Conservirung von Fleisch anstellte, fiel dagegen der Vergleich zu Gunsten der Phenylsäure aus. Es erklärt sich dies jedoch dadurch, dass die über dem Fleische stehende Flüssigkeit alkalisch geworden war und die Säuren sich daher nicht mehr im freien, sondern im gesättigten Zustande befanden. Aus dem oben Gesagten geht aber hervor, dass die Ameisensäure ihre conservirende Wirkung hauptsächlich bloss im freien Zustande auszuüben vermag, während die Phenylsäure gerade im Gegentheil auch in schwach alkalischen Flüssigkeiten wirksam zu bleiben scheint.

J. Stinde<sup>1)</sup> giebt eine Vorschrift zur Darstellung von ameisen-saurem Aethyloxyd, welche „die Wünsche der Rumfabrikanten im höchsten Grade befriedigt“. Ob nicht jedoch Lorin's treffliches Verfahren (das ich auf Grund von Versuchen, von meinem Assistenten Ed. Parrot angestellt, als ein sehr zu empfehlendes bezeichnen kann. W.)<sup>2)</sup> den Vorzug verdient, sei vorläufig dahingestellt. Um mit Vortheil zu arbeiten, ist es nothwendig, möglichst grosse Quantitäten auf einmal darstellen zu können. Bei der Darstellung der Ameisensäure tritt jedoch bald eine Grenze ein, über welche man nicht gut hinausgehen darf; das Aufschäumen der Masse würde Apparate von sehr grossen Dimensionen erfordern und würde bei Anwendung einer zu grossen Quantität Materialien die Erhitzung eine zu starke werden, sodass man nur mit Gefahr zu arbeiten vermöchte. Der Appa-

1) J. Stinde, Hamburger Gewerbebl. 1866 p. 225; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 352; Dingl. Journ. CLXXXI p. 402; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 374.

2) Jahresbericht 1865 p. 405.

at, in welchem die Ameisensäure dargestellt wird, besteht aus einem cylindrischen eisernen Kessel, dessen Innenwand mit Blei ausgeschlagen ist und aus einem Kühlfass mit einem Kühlrohr, dessen Metall aus Blei und Zinn (Orgelpfeifenlegirung) zusammengesetzt ist. Die Höhe des Kessels beträgt 1,3 Meter, der Durchmesser 0,75 Meter, die obere Oeffnung des Kessels wird durch einen dicht schliessenden eisernen Kessel verschlossen, dessen untere Seite ebenfalls mit Blei überzogen ist. In dem Deckel befindet sich ein Ansatz, in welchen ein bewegliches Metallrohr aus obiger Legirung passt. Dieses Rohr vermittelt die Verbindung zwischen dem Destillireylinder und dem Kühlfasse. Sämmtliche Fugen an dem Deckel und an dem Rohre, das die Stelle eines Helms vertritt, werden nach der theilweisen Füllung des Apparats mit einem Kitt aus gleichen Theilen von gestossenen Leinkuchen und Thon gut gedichtet. Bevor man den Deckel auf dem Apparat befestigt, schüttet man in denselben ein Gemisch von 9 Pfd. Stärkemehl und 29 Pfd. Braunstein. Da das reine Stärkemehl zu kostspielig ist, so nimmt man statt dessen Abfall aus den Stärkefabriken, namentlich ist Arrowrootstaub (verunreinigtes, beschädigtes Arrowroot) ausserordentlich verwendbar. Der Braunstein muss mindestens 85 Proc. reines Mangansuperoxyd enthalten oder es muss von einem ärmeren Braunstein ein entsprechend grösseres Quantum genommen werden. Nachdem das Hineinschütten der Stärkemischung erfolgt ist, wird der Deckel auf den Apparat gelegt und sämtliche Fugen mit dem erwähnten Kitt gut gedichtet. Alsdann wird eine gut abgekühlte Mischung von 28 Pfd. Schwefelsäure mit 5 Pfd. Wasser und 15 Pfd. Spiritus von 85° Tr. in die im Deckel befindliche Oeffnung nachgegossen. Das in das Kühlfass führende Rohr setzt man rasch auf und verkittet auch hier alle Fugen. Ein passendes Gefäss zum Auffangen des Destillats wurde schon im Anfang vorgelegt, damit die Destillation ohne Verzug beginnen kann. Man leitet, wenn Alles soweit hergerichtet, durch ein seitlich am Boden des Destillirapparats angebrachtes Dampfrohr mit passender Bleispitze einen starken Dampfstrom in den Apparat, hört aber sofort mit dem Einleiten des Dampfes auf, sowie die Aussenwände und namentlich der Deckel des Apparats heiss werden. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Destillation. Die ersten Antheile des Destillats, etwa  $\frac{1}{2}$  Pfd., fängt man für sich auf, weil sie grösstentheils aus unverändertem Weingeist bestehen; erst ein aromatischer, scharfer, an Arrak erinnernder Geruch, sowie ölartige Streifen, welche in der Vorlage auftreten, zeigen den Anfang der eigentlichen Aetherbildung an. Ist die Destillation erst einmal im Gang, so ist jeder weitere Dampfzutritt unnöthig, ja sogar schädlich. Die Wärme, welche bei der in dem Apparate stattfindenden Zersetzung auftritt, genügt, den Aether sämmtlich überzutreiben. Erst wenn der Aether tropfenweise und langsam



zu destilliren anfängt, giebt man einen schwachen Dampfstrom hinzu, entfernt jedoch die Vorlage, um das jetzt folgende Destillat für sich aufzufangen. Die freiwillig abdestillirte Flüssigkeit ist der Ameisenäther des Handels. Das darauf folgende Destillat, welches bei schwachem Dampfzutritt übergeht, wird nur so lange aufgefangen, als das Destillat 40—50<sup>o</sup> Tr. zeigt und kann, wenn es angenehm von Geruch und Geschmack ist, der Hauptmasse des Aethers zugemischt werden. Erst gegen Ende der Destillation lässt man den Dampf stärker zutreten; das Destillat, welches stark sauer schmeckt und nur schwach weingeistig riecht, enthält viel freie Ameisensäure. Man destillirt so lange, bis nur noch 2—3 Proc. Säure auftreten; ein einfacher Titrirversuch lässt diesen Punkt erkennen. Ist die Destillation so weit gediehen, unterbricht man sie, spült den Apparat mit kaltem Wasser aus und füllt ihn wieder in der angegebenen Weise. Man kann in einem Tage mit Bequemlichkeit 6—7 solche Destillationen ausführen, und da jede Destillation eine Ausbeute von ca. 14—16 Pfd. Ameisenäther giebt, so ist es möglich, 80—100 Pfd. Ameisenäther an einem Tage zu erhalten. Das letzte saure Destillat wird mit Kalkmilch oder besser mit Soda neutralisirt, abgedampft und als rohes ameisen-saures Natron aufbewahrt. Durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lauge mit Knochenkohle kann man reines ameisen-saures Natron und aus diesem weitere ameisen-saure Salze erhalten.

### Harnsäure.

J. Löwe<sup>1)</sup> beschreibt eine Methode der Darstellung von Harnsäure aus Perugano<sup>2)</sup>. 1 Gewichtstheil englischer Schwefelsäure erhitzt man in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade und trägt nach und nach 1 Gewichtstheil bei 100<sup>o</sup> C. getrockneten und zerriebenen Guanos unter Umrühren mit einem Glasstabe in die Säure ein. Bei grösseren in Arbeit genommenen Mengen Guanos ist dieses successive Eintragen desselben in die Schwefelsäure um so mehr im Auge zu behalten, als die Mischung beider unter starkem Aufschäumen vor sich geht und eine reiche Menge von Kohlensäure und salzsaurem

1) J. Löwe, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 409; Dingl. Journ. CLXXXI p. 404; Polyt. Notizbl. 1866 p. 123; Deutsche Industriezeitung 1866 p. 206.

2) Vergl. Brooman's Verfahren der Harnsäuredarstellung aus Guano Jahresbericht 1857 p. 372; 1859 p. 496, und die frühere Methode von Bensch, Annal. der Chemie u. Pharm. LVIII p. 264. Aus Vogelexcrementen suchten R. Böttger und Wetzlar, Archiv der Pharm. IX p. 132; Landerer, Liebig und Kopp, Jahresbericht 1851 p. 451, und Arppe, ibid. 1853 p. 461 die Harnsäure darzustellen.

nase sich dabei entbindet, wodurch die ganze Masse sich hebt und nicht ein Uebersteigen der Mischung erfolgen kann, wenn die Schale im Vergleich zu ihrem Inhalte nicht sehr geräumig ist. Man lässt die zur Ruhe gekommene breiige Masse von Schwefelsäure und Guano so lange auf dem heissen Wasserbade stehen, als dieselbe noch stark nach Salzsäure riecht. Wegen des Auftretens der sehr lästigen salzsauren Dämpfe (besonders bei grösseren Mengen der Mischung) ist es rathsam, die ganze Operation an einem Orte auszuführen, an welchem für Abzug derselben gesorgt ist. Riecht die auf dem Wasserbade befindliche Mischung nur noch schwach nach Salzsäure und zeigt sie eine gleichnässige Beschaffenheit, so verdünnt man sie mit der 12- bis 15fachen Menge destillirten Wassers und lässt in einem geräumigen Gefässe den reichen gelben, durch den Zusatz des Wassers entstandenen Niederschlag sich absetzen, decantirt die über dem Gefällten stehende Flüssigkeit, rührt den Bodensatz mit neuen Mengen von reinem Wasser auf, bringt ihn auf einen Filter von leicht filtrirendem guten Papier, auf dem er so lange mit kaltem Wasser zu waschen ist, bis der grösste Theil der Schwefelsäure aus diesem entfernt ist. Darauf wird der ausgewaschene Satz in kleinen Portionen in einer Schale mit verdünnter Lauge ausgekocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure schwach übersäuert, durch welchen Zusatz sich die Harnsäure aus dem alkalischen Filtrate in gelblichen Wolken abscheidet, welche sich jedoch sehr bald verdichten, indem die so ausgefällte Harnsäure krystallinische Struktur annimmt. Ist dieser Punkt eingetreten und die Lösung erkaltet, so sammelt man die so gewonnene Säure auf einem Filter, wäscht sie gut ab und trocknet sie. Will man das Präparat von dem ihm anhängenden gelben Farbstoffe befreien, so hat man dasselbe nur mit seinem gleichen Gewicht englischer Schwefelsäure im Wasserbade abermals einige Zeit zu erhitzen und die angegebenen Operationen in gleichem Gange zu wiederholen. Bei dieser zweiten Lösung der Harnsäure in ihrem gleichen Gewichte Schwefelsäure auf dem Wasserbade kam es vor, dass die ganze heisse Mischung zu einer krystallinischen Masse von Schwefelsäure-Harnsäure erstarrte. Die rohe Säure zeigte unter dem Mikroskope gleiche Gestalten, verbrannte ohne allen Rückstand und enthielt nur Spuren von Guanin, die durch Ausziehen der rohen Masse mit kochender Salzsäure in dem sauren Filtrate sich zu erkennen gaben. Bei der Reinigung der so gewonnenen rohen Harnsäure durch nochmaliges Auflösen in Schwefelsäure ist zu beachten, dass man zu der Mischung beider nach und nach nur so viel Wasser setzt, als gerade zur Fällung der gelösten Harnsäure erforderlich ist, denn grössere Mengen hinzugesetzten Wassers ertheilen der ausgeschiedenen Säure immer wieder eine gelbliche Farbe, indem das Pigment in einer concentrirten Schwefelsäure löslicher zu sein scheint,



als in einer mehr verdünnten. Auch die bekannten Reinigungsmethoden für die rohe Säure von Wöhler und Heintz<sup>1)</sup> ergaben im liegenden Falle erwünschte Resultate; die Methode von Heintz lässt sich mit gutem Erfolge schon bei der ersten Fällung der Harnsäure aus dem alkalischen Filtrate in Anwendung bringen.

### Jodäthyl.

Seitdem A. W. Hofmann<sup>2)</sup> das Jodäthyl zur Darstellung von Anilinviolett zu verwenden gelehrt, ist eine wohlfeile und rasche Darstellung Bedürfniss geworden, da die bisher üblichen Methoden die Gewinnung grösserer Mengen des besagten Präparats beträchtliche Schwierigkeiten darbieten. Am meisten angewandt ist die Methode von J. Personne<sup>3)</sup> obgleich man von deren Verhältnissen gewöhnlich abweicht. Derselbe bringt in eine mit Vorlage versehene Retorte 30 Grm. pulverigen amorphen Phosphors und 120 Grm. absoluten Alkohols, fügt alsdann auf zweimal in einer Zwischenzeit von ein bis zwei Minuten 100 Grm. Jod hinzu und destillirt nun so lange, bis das Uebergehende durch Wasser nicht mehr geschieden wird; das Jod gelb gefärbte Produkt wird mit einigen Tropfen Kalilösung gewaschen und mit Wasser gewaschen. Man verwendet, um das Jod im Grossen nach dieser Methode darzustellen, eine zweihalsige Woulf'sche Flasche, deren eine Oeffnung durch ein gebogenes Bleirohr mit einer bleiernen Kühltülle in Verbindung steht. Der zweite Hals der Flasche wird durch einen leicht zu entfernenden Deckel, wenn nöthigenfalls noch gedichtet werden kann, geschlossen. Die Woulf'sche Flasche steht in Stroh wohlverpackt, in einem passenden Standgefäss. Man bringt nun in die Flasche eine geeignete Quantität amorphen Phosphors, giesst auf denselben 80procentigen Alkohol und fügt unter Umrühren mit einem hölzernen Stab die entsprechende Menge Jod mit einem bleiernen Löffel hinzu. Dann schliesst man den Deckel und lässt die Mischung 24 Stunden stehen. Nun leitet man in das hölzerne Standgefäss, in welchem die Woulf'sche Flasche befindet, Wasserdampf ein, der die in der Flasche enthaltene Mischung bald zum Sieden bringt. Es destillirt Jodäthyl, Alkohol und Wasser. Man unterbricht die Destillation, sobald das Uebergehende von Wasser nicht mehr getrübt wird. — Das Uebermaass des vom eingeleiteten Dampf herrührenden condensirten Wassers kann durch einen am

1) Poggend. Annal. LXX p. 122.

2) Jahresbericht 1864 p. 533.

3) J. Personne, Compt. rend. LII p. 468; Journ. für prakt. Chemie LXXXIII p. 379.

theil des Holzgefäßes angebrachten Hahn abgelassen werden. Das durch Jod stark gefärbte Destillat wird mit Wasser geschüttelt, welchem man eine geringe Menge Natronlauge zufügt. Das hierbei sich unten abscheidende Jodäthyl kann ohne Weiteres zur Violetfabrikation benutzt werden. In ganz derselben Weise verfährt man zur Darstellung des jetzt häufig zu dem gleichen Zwecke angewandten Jodmethyls. Man verwendet hierbei einfach Holzgeist statt des Alkohols. Auf bequemere Art lässt sich nach M. Reimann<sup>1)</sup> das Jodäthyl darstellen nach der von A. W. Hofmann vorgeschlagenen Methode des Zusammenbringens einer durch Cohobiren gebildeten Lösung von (1000 Th.) Jod in (700 Th.) Alkohol von 0,84 spec. Gewicht mit (50 Th.) gewöhnlichem Phosphor, wenn man dieselbe für die Anwendung im Grossen in geeigneter Weise modificirt. Darnach bringt man in eine kleine Woulf'sche Flasche Phosphorstücke und übergiesst dieselben mit Alkohol, welchen man mittelst Wasserdampf von aussen zum Sieden erhitzt. Während der eine Hals dieser Flasche mit einem Stöpsel verschlossen ist, geht durch den durchbohrten Stöpsel des andern Halses ein weites Bleirohr senkrecht herauf, das an seinem unteren Ende durch ein bleiernes Sieb geschlossen ist. Das obere Ende desselben ist mit einem übergreifenden Deckel von Blei geschlossen, dessen unterer Rand in einer um das Rohr sich herumziehenden, mit Glycerin oder Oel, am besten aber mit Paraffin gefüllten Rinne steht, so dass durch einfaches Einsalzen des Deckels in die Rinne ein luftdichter Verschluss gesichert ist. Unterhalb dieser Vorrichtung geht ein Bleirohr seitlich zu einer aufsteigenden Kühltchlange ab. Man schüttet von oben in das Bleirohr mit einem bleiernen Löffel das Jod ein, verschliesst alsdann mit Hülfe des Oelverschlusses und bringt hernach den Alkohol in der Woulf'schen Flasche zum Sieden. Die Dämpfe desselben treten durch das bleierne Sieb in das auf demselben liegende Jod und von hier in die Kühltchlange, von wo der condensirte Alkohol wieder durch das Jod und nach Aufnahme eines Theiles desselben in die Woulf'sche Flasche zurückläuft. Lässt man daher das Sieden des Alkohols in der Flasche längere Zeit andauern, so wird schliesslich alles in dem Rohre befindliche Jod als alkoholische Lösung in die Flasche eingetropft und durch den vorhandenen Phosphor bei der Siedetemperatur des Alkohols in Jodäthyl umgewandelt sein. Man hat dann nur nöthig, die in der Flasche befindliche Flüssigkeit von dem Phosphor abzulassen und mit Wasser zu behandeln, um sofort reines Jodäthyl zu erhalten. Dieses Verfahren ist offenbar das gefahrloseste und einfachste zur Bereitung des Jodäthyls. Es steht fest, dass

1) M. Reimann, Dingl. Journal CLXXXI p. 220; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 364.



man zur Darstellung von Jodäthyl den Phosphor ungehe durch andere desoxydirende Agentien ersetzen kann, welche im Stande sind, Jod abzutreten. So fand der Verf., dass Aufgiessen von Aether auf Jodaluminium und nachherige im Stande ist, Jodäthyl zu erzeugen. Durch Waschen mit erhält man diesen Körper chemisch rein. Das Jodaluminium sich mit dem Aether in der Weise, dass der Sauerstoff des das Aluminium geht und Thonerde bildet, während das Jod im *statu nascendi* sich mit dem im nämlichen Zustand Aethyl zu Jodäthyl vereinigt. Das Jodaluminium dürfte ab einzige Jodmetall sein, welches sich so einfach mit dem setzt. Interessant und in manchen Fällen auch in der Praxis grossem Nutzen ist die Art, wie man das Jodäthyl Mühe von den letzten Spuren beigemischten Wassers befreit. Man braucht derartiges noch trübe erscheinendes Jodäthyl einem Stückchen Thierblase oder auch Pergamentpapier schütteln. Die Poren dieser Körper nehmen das Jodäthyl wol aber nehmen sie das in demselben noch enthaltene Wasser halten es fest. Auf diese Weise ist eine Befreiung des Jodäthyls von den letzten Theilen Wasser auch ohne die oft sehr unbequeme und raubende Anwendung von Chlorcalcium sehr leicht zu bewerkstelligen.

### Schiessbaumwolle.

Als Endresultate vielfacher Versuche mit Schiessbaumwolle, theils im Laboratorium, theils im Grossen in der K. Pulverfabrik Waltham Abbey (England) angestellt wurden, fand F. A. Abel<sup>1)</sup> dass das Verfahren der Schiessbaumwollfabrikation des Generals v. Lenk<sup>2)</sup>, wenn es sich auch auf kein neues Princip gründet, doch so vollkommen im Vergleich mit den früheren Methoden ist, dass nur einfache Beobachtung der klaren und bestimmten Vorschrift ein weit gleichmässigeres und vollkommeneres Produkt als früher erhalten wird. Scheinbar unbedeutende Abweichungen von der Vorschrift, z. B. geringe Aenderung in der Stärke der Säuren, Vernachlässigung der Abkühlungsvorrichtungen, führen zu Schwankungen in den Eigenschaften des Produkts, welche theils die Explosionsfähigkeit, theils die Dauerhaftigkeit desselben, theils beide Eigenschaften betreffen. Aus den Analysen ergibt sich, dass lufttrockene Schiessbaumwolle sehr gleich-

1) F. A. Abel, Chemical News 1866 No. 344 p. 4; No. 345 p. 1. Deutsche Industriezeit. 1866 p. 254. (Vergl. Abel's frühere Mittheilung Jahresbericht 1863 p. 310.)

2) Jahresbericht 1865 p. 410.

circa 2 Proc. Wasser enthält, die sie nach dem Trocknen sehr  
 eder aus der Luft anzieht; in sehr feuchter Atmosphäre ab-  
 sie allmählig bis 6 Proc. Wasser, hält aber, an die freie Luft  
 bracht, selten über 2 Proc. zurück. Die mineralischen Bei-  
 gen hängen von der Beschaffenheit des zur Reinigung verwen-  
 assers ab; der durchschnittliche Aschengehalt der in Waltham  
 mit hartem Wasser dargestellten Schiessbaumwolle beträgt

Die von Lenk vorgeschriebene Ueberziehung mit Wasser-  
 de nur bei einzelnen Versuchen angewendet und wird dadurch  
 der Gehalt des Produkts an mineralischen Bestandtheilen  
 . — Das Verhältniss der in Alkohol allein und in einem Ge-  
 n Alkohol und Aether löslichen Theile ergab sich in den bei  
 Beobachtung von Lenk's Vorschrift erhaltenen Produkten  
 llend gleichmässig. Aus den in Waltham Abbey erhaltenen  
 n zog Alkohol  $\frac{3}{4}$ —1 Proc. aus und zwar eine gelbe stick-  
 ge Substanz von saurer Beschaffenheit, offenbar herrührend  
 en, die der Cellulose fremd waren und in der Baumwollfaser  
 en Reinigung zurückgeblieben waren, sowie von Oxydations-  
 n, die bei der Reinigung der Baumwolle in einem alkalischen  
 t völlig entfernt worden waren. — Durch Aether und Alkohol  
 nach der Behandlung mit Alkohol 1— $1\frac{1}{2}$  Proc. ausgezogen  
 r eins oder mehrere der durch Einwirkung von Salpetersäure  
 nulle erhaltenen niederen Produkte, deren Auftreten von  
 nachgewiesen worden ist. Die Ursache, warum diese Sub-  
 bei der gewöhnlichen Fabrikation unvermeidlich in kleineren,  
 weise in grösseren Mengen erhalten werden, wurde sorgfältig  
 ot; ihre vollständige Beseitigung in Schiessbaumwolle, zu  
 erstellung für analytische Zwecke gereinigte Baumwolle ver-  
 urde, erwies sich als fast unmöglich. Vielfache Bestimmungen  
 eit eher zu der Formel  $C_{12}H_7(3NO_4)O_{10}$  (Trinitrocellulose),  
 er von Pelouze und Maury<sup>1)</sup> aufgestellten Formel  $C_{24}$   
 $NO_3$ . — Um die Gewichtszunahme der Baumwolle bei ihrer  
 lung in Schiessbaumwolle und die darauf einwirkenden Um-  
 u bestimmen, wurden zahlreiche Versuche mit einem Säure-  
 von 3 Gewichtstheilen Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht  
 theil Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht angestellt. Es  
 lanach fein gekrempelte und sorgfältig gereinigte Baumwolle  
 ichtszunahme von 81,8 — 82,5 Proc., wenn sie 24 — 48  
 mit einem sehr bedeutenden Ueberschuss des Säuregemisches  
 Th. auf 1 Th. Baumwolle) behandelt wird. Aehnliche Re-  
 werden erhalten, wenn die Baumwolle wiederholt eine ver-



hältnissmässig kurze Zeit mit frischen Säuregemengen behandelt wird, wenn nur diese Behandlung nicht zu sehr in die Länge gezogen wird. Geringere Gewichtszunahmen, ca. 78 Proc., stellen sich heraus, wenn die Baumwolle nur für kurze oder sehr weit auseinander liegende Zeiträume mit grossem Säureüberschuss behandelt oder ca. 24 Stunden mit verhältnissmässig wenig Säure (10—15 Th. auf 1 Th. Baumwolle) behandelt wird. Der Gewichtsverlust, den 100 Th. reine Cellulose bei vollständiger Umwandlung in eine Substanz von der Formel  $C_{12}H_7N_3O_{22}$  erleiden müssten, beträgt 83,3 Proc., bei vollständiger Umwandlung in eine Substanz von der Formel  $C_{24}H_{18}O_{18}$ , 5  $NO_3$  dagegen 77,78 Proc. Die Differenz zwischen den höchsten Resultaten für sorgfältig gereinigte Baumwolle und der Zahl 83,3 rührt jedenfalls hauptsächlich von den wenigen fremden Stoffen her, welche die Faser bei ihrer Umwandlung noch enthält. Bei der Fabrikation im Grossen erhielt man zum Theil aus 100 Th. Baumwolle nur 171—176 Th. Schiessbaumwolle.

Darapsky<sup>1)</sup> berichtet über Melland's Schiesspapier, welches gefahrloser als Schiesspulver oder Schiesswolle sein soll. Es ist dies Papier, welches mit einer Mischung folgender Stoffe imprägnirt ist: 9 Th. chloresures Kali,  $4\frac{1}{2}$  Th. salpetersaures Kali,  $3\frac{1}{4}$  Th. Cyankalium,  $3\frac{1}{4}$  Th. Holzkohlenpulver,  $\frac{1}{21}$  Th. Stärke und  $\frac{1}{16}$  Th. chromsaures Kali. Die Materialien werden mit 79 Th. Wasser eine Stunde lang gekocht und dann das Papier in Blättern durch die Lösung gezogen. Das gesättigte Papier wird in Patronen von beliebigem Durchmesser, dem einer Pistole bis dem der grössten Kanone entsprechend, dicht zusammengerollt und bei  $100^{\circ}C$ . getrocknet. Dieses Schiesspapier hat nach einigen vergleichenden Versuchen, die damit angestellt wurden, wirkliche und bedeutende Vorzüge vor Schiesspulver. Es explodirt nur durch Berührung mit Feuer oder bei sehr hoher Temperatur, lässt sich leicht mit der Hand in Patronen schneiden, wirkt rasch und kräftig, verunreinigt die Gewehre weniger als Schiesspulver, erzeugt weniger Rauch und leidet weniger von der Nässe als letzteres und kann auch, durch einen Ueberzug mit einer Lösung von 1 Th. Xyloidin in 3 Th. Essigsäure von 1,046 spec. Gewicht, leicht vollständig gegen Nässe geschützt werden. Der Preis soll 30—50 Proc. weniger betragen, als der des Schiesspulvers.

<sup>1)</sup> Mechanic's Magaz. 1866 p. 227; Dingl. Journ. CLXXXI p. 150; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 175; Polyt. Notizbl. 1866 p. 223; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1146; Gewerbebl. für Kurhessen 1866 p. 866.

### Nitroglycerin (Sprengöl, Nitroleum).

Um das Sprengöl unexplodirbar zu machen, löst A. Nobel<sup>1)</sup> dasselbe in reinem Holzgeist (Methylalkohol) auf. Aus dieser Lösung kann man das Nitroglycerin mit allen seinen Eigenschaften durch Behandeln mit Wasser wieder abscheiden. Zu vorstehendem Vorschlage bemerkt Ch. Seely<sup>2)</sup>, dass derselbe in mehreren Beziehungen bedenklich sei, 1) wegen der Kosten des Holzgeistes und des Nitroglycerinverlustes beim Auswaschen, 2) wegen der Flüchtigkeit des Holzgeistes, der zum Theil an der Luft entweicht, so dass das Nitroglycerin ungeschützt zurückbleiben könne; 3) sei eine chemische Wirkung zwischen beiden Substanzen wahrscheinlich und 4) sei der Holzgeist und dessen Dampf sehr entzündlich und gebe letzterer, mit Luft gemischt, ein explodirendes Gemenge. In Amerika sind noch verschiedene andere Vorschläge aufgetaucht, das Nitroglycerin unexplodirbar zu machen. So ist von mehreren Personen ganz unabhängig von einander empfohlen worden, dasselbe — ähnlich wie es Gale für Schiesspulver mittelst Glassand bewirken will — mit Sand oder einem ähnlichen Körper zu vermengen, wodurch aber das Gewicht und Volumen vergrößert und durch die Adhäsion des Sprengöls am Sande Verlust herbeigeführt wird. H. Wurtz macht den sehr beachtenswerthen Vorschlag, das Nitroglycerin mit einer gleich dichten Lösung von Zink-, Kalk- oder Magnesiansnitrat zu einer Emulsion zu verarbeiten und die Emulsion bei dem Gebrauch mit Wasser zu versetzen, worauf das Sprengöl sich abscheidet und durch Decantiren von dem Zusatze getrennt werden kann. Seely macht endlich den Vorschlag, der Zersetzung des Sprengöls dadurch vorzubeugen, dass man darin eine kleine Menge einer Substanz suspendirt, welche jede Spur der sich etwa bildenden Säure neutralisirt (ohne dabei jedoch ein Gas zu bilden).

In den grossen Sandsteinbrüchen des Zornthales (Dep. Bas-Rhin) hat man in Folge der an den verschiedensten Orten erhaltenen günstigen Resultate ebenfalls die Anwendung des Nitroglycerins versucht und zwar in Bezug auf Billigkeit wie auf Leichtigkeit und Raschheit der Arbeit mit so gutem Erfolg, dass man es seit vielen Monaten ausschliesslich statt des Sprengpulvers verwendet. In der Ansicht, dass der Transport eines Körpers von so furchtbarer Explodir-

1) A. Nobel, Dingl. Journ. CLXXX p. 491; Bullet. de la société d'encouragement 1866 p. 384; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 311; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1288; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 244.

2) Ch. Seely, Scientif. American. 1866 p. 410; Chemical News 1866 XIV p. 35 u. 240; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 306; Dingl. Journal CLXXXII p. 247.



barkeit unstatthaft sei, wurde das Nitroglycerin von Anfang an von E. Kopp<sup>1)</sup> am Orte selbst dargestellt und zwar nach verschiedenen Versuchen auf folgende Weise: In einem von kaltem Wasser umgebenen Sandsteingefäss wurde rauchende Salpetersäure von 49 — 50° B. mit ihrem doppelten Gewicht möglichst concentrirter Schwefelsäure gemischt. Andererseits wurde künftliches Glycerin, das aber kalk- und bleifrei sein muss, auf 30 — 31° B. abgedampft; dieses concentrirte Glycerin muss nach vollständigem Erkalten syrupartig sein. Dann giesst man 3300 Grm. des vollständig erkalteten Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure in einen Glasballon oder einen Sandsteintopf oder eine Porcellan- oder Sandsteinschale, der sich in einem Kübel mit kaltem Wasser befindet, und lässt darein langsam und unter fortwährendem Umrühren 500 Grm. Glycerin fliessen. Von Wichtigkeit ist dabei, dass eine merkliche Erwärmung des Gemisches vermieden wird, da sonst eine stürmische Oxydation des Glycerin unter Bildung von Oxalsäure stattfinden würde; aus diesem Grunde muss das Gefäss, in welchem das Glycerin in Nitroglycerin umgewandelt wird, beständig durch kaltes Wasser von aussen abgekühlt werden. Ist das Ganze innig zusammengemischt, so lässt man es 5 — 10 Minuten ruhig stehen, dann giesst man es in sein 5 — 6faches Volumen kalten Wassers, das vorher in rotirende Bewegung versetzt worden ist. Das Nitroglycerin scheidet sich schnell in Form eines schweren Oeles aus, das man durch Decantiren in ein Gefäss von grösserer Höhe als Breite sammelt; man wäscht es einmal mit ein wenig Wasser aus, das man dann decantirt, und füllt es zuletzt auf Flaschen. Das Nitroglycerin ist in diesem Zustande noch etwas sauer und wasserhaltig, doch ist dies ohne Nachtheil, da es bald nach seiner Darstellung verbraucht wird und diese Beimengung auch seine explosiven Eigenschaften unberührt lässt. Der Verf. schildert ferner die Eigenschaften und die Anwendungsart des Nitroglycerins, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Nach den Beobachtungen von K. List<sup>2)</sup> ist das Nitroglycerin einer freiwilligen Zersetzung unterworfen, die aber mit keiner Gefahr verbunden ist, wenn dafür gesorgt wird, dass die sich entwickelnden Gase ungehindert entweichen können. Bei ruhigem Stehen kann dies durch losen Verschluss, beim Versenden durch leicht anzubringende

1) E. Kopp, *Compt. rend.* LXIII p. 189; *Monit. scientif.* 1866 p. 739; *Chemic. News* 1866 No. 349 p. 64; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 237; *Chem. Centralbl.* 1865 p. 1038; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 345; *Polyt. Centralblatt* 1866 p. 1562.

2) K. List, *Berggeist* 1866 No. 10; *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 402; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 395; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 468; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 528; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 108.

Sicherheitsventile geschehen. Weitere Versuche werden ergeben, ob, wie es scheint, die Zersetzung durch Vermeidung von Erwärmung verhindert werden kann. Durch allmählig vermehrten Druck wird das Nitroglycerin nicht zum Explodiren veranlasst. A. Nobel<sup>1)</sup> macht hierzu einige beistimmende Bemerkungen.

G. Feichtinger<sup>2)</sup> hielt (in München) einen populär gehaltenen Vortrag über das Nitroglycerin, der im Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt abgedruckt ist.

C. Dittmar<sup>3)</sup> hat eine Schrift<sup>4)</sup> veröffentlicht, in welcher er die in den letzten Jahren mit dem Nitroglycerin vorgekommenen Unglücksfälle schildert, die physiologischen Wirkungen (nach Schuchardt<sup>5)</sup>) anführt und sich über dessen gefahrlose Aufbewahrung, Transport und Anwendung verbreitet.

### Seife.

Fr. Jünemann<sup>6)</sup> beschreibt ein Verfahren der Seifenfabrikation, zu welchem man nur 5 Proc. von dem Fettgewicht an Alkali braucht. Man verwendet hierzu einen sogenannten Doppelkessel. Ein äusserer Kessel ist nämlich über dem Feuerherde angebracht, ein innerer ruht in dem äusseren dergestalt, dass zwischen beiden ein Zwischenraum von 6 Centim. bleibt, welcher Zwischenraum mit geschmolzenem Paraffin als Medium ausgefüllt wird. In dem inneren Kessel wird ein Kupferrohr zur Aufnahme eines Thermometers angebracht. Das Kupferrohr enthält ebenfalls Paraffin als Medium. Nun hat man sich Aetznatron zu verschaffen. Um die Herstellung desselben billig zu machen, ist es nothwendig, dass die Aetznatronlauge in flachen Pfannen abgedampft werde, unter welchen die verlorene Hitze, die von den Feuerungen der Seifenkessel kommt, bevor sie in die Schornsteine entweicht, circulirt und ausgenutzt wird. Wenn die Lauge bis zur Krystallisation eingekocht worden, ist dies für den vorstehenden Zweck vollkommen genügend und es ist eine weitere Behandlung des Aetznatrons durchaus nicht nothwendig. Um die Aetznatronlauge zur Verdampfung in den Pfannen schon im concentrirten

1) A. Nobel, Berggeist 1866 No. 14; Dingl. Journ. CLXXIX p. 403.

2) G. Feichtinger, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 65—77.

3) C. Dittmar, Das Nitroglycerin, Berlin 1866 J. Springer.

4) Vergl. auch H. Hartshorne, A monograph on Glycerin and its uses, Philadelphia, Lippincote & Co. 1865.

5) Chem. Centralbl. 1866 p. 496; Dingl. Journal CLXXX p. 406; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 125.

6) Fr. Jünemann, Zeitschrift des österreich. Ingenieur- u. Architektenvereins 1866 p. 75; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 226; Polyt. Notizbl. 1866 p. 209; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1866 p. 303.



Zustande zu erhalten, ist es nöthig, sie heiss zu bereiten; da der Verf. aber deren Fabrikation bis zu einer Dichtigkeit von  $66^{\circ}$  B. als bekannt voraussetzt, so glaubt er füglich das Nähere übergehen zu dürfen. Will man nun Seife erzeugen, so giebt man in den vorerwähnten Kessel auf 100 Th. Fett 5 Th. Aetznatron und 10 Th. vollkommen neutrale Seife. Es ist selbstverständlich, dass die Seife aus demselben Fett gesotten sein muss, mit welchem man arbeiten will, dass man also bei Verarbeitung von Talg, Talgseife, bei Palmöl, Palmölseife verwenden muss. Hierauf wird unter beständigem Umrühren so lange erhitzt, bis die Temperatur des zu verseifenden Fettes auf  $200^{\circ}$  C. gestiegen ist. Die Verseifung geht nun äusserst schnell vor sich und ist in einer Stunde vollendet. Je nachdem man nun Kern- oder gefüllte Seife erzeugen will, giebt man sodann, wenn die Temperatur im Kessel unter  $100^{\circ}$  C. gesunken ist, das der Seife fehlende Wasser dazu, lässt einige Minuten damit kochen und verfäbrt sodann auf bekannte gewöhnliche Weise. Ueber dem Verseifungskessel muss ein Blechmantel, welcher in einen gut ziehenden Schornstein ausläuft, befestigt sein, um vorzüglich kleine Theile von Akrolein, welche sich bei dieser Verseifung aus der Zersetzung des Glycerins erzeugen, abzuführen.

Die Thonerdesoife<sup>1)</sup>, durch Verseifen von Fettsubstanz mit Natron-Aluminat erhalten<sup>2)</sup>, wird gegenwärtig in Nordamerika in grossem Maassstabe fabricirt und exportirt.

Heeren<sup>3)</sup> giebt eine Vorschrift zur Bereitung flüssiger Glycerinseife (wie sie aus der bekannten Fabrik von Sarg in Wien und für den Norddeutschen Bund durch Marquart in Bonn geliefert wird). Diese Seifensorte ist vollkommen klar, von hellbrauner Farbe und dickflüssiger Consistenz, etwa wie Honig, mit welchem sie überhaupt äusserlich viel Aehnlichkeit besitzt. Sie ist parfümirt. Freies Alkali ist nicht vorhanden, was sich daraus ergibt, dass sie, mit Chlorbarium zersetzt, völlig neutrale Reaktion zeigt. Mit Salzsäure vermischt entwickelt sie Kohlensäure, was die Gegenwart von kohlensaurem Alkali documentirt. Dieses letztere kann bei der Zersetzung durch Chlorbarium eine alkalische Reaktion nicht zurücklassen, weil sich beide Salze, unter Bildung von kohlensaurem Baryt

1) Jahresbericht 1865 p. 320.

2) Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1866 No. 31; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1294.

3) Heeren. Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1866 p. 73; Dingl. Journ. CLXXX p. 481; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 356; Gewerbebl. für Kurhessen 1866 p. 846; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1866 p. 179; Polyt. Centralbl. 1866 p. 942; Polyt. Notizbl. 1866 p. 183; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 245.

geradeauf zersetzen. Zum Waschen der Hände reicht ein halber Theelöffel voll aus. Die Annehmlichkeit dieser Seife tritt besonders dann hervor, wenn man genöthigt ist, in Ermangelung von weichem Regenwasser, sich mit kaltem harten Brunnenwasser die Hände oder das Gesicht zu waschen, eine mit gewöhnlicher Seife oft recht unangenehme Procedur, welche dagegen mit flüssiger Glycerinseife so schön von statten geht, auch die Unreinigkeiten so rasch entfernt, dass es ein wahres Vergnügen ist. Man stosse sich nur nicht daran, dass diese Seife weniger schäumt, als gewöhnliche glycerinfreie Seife, eine Eigenschaft, die von der Gegenwart des Glycerins herrührt. Man würde nun zwar ziemlich mit demselben Erfolge das Glycerin ganz weglassen können, wie ja die bekannte schwarze oder grüne Schmierseife selbst mit hartem Wasser sich vortrefflich zum Waschen eignet, aber abgesehen davon, dass sie freies Alkali enthält, was zumal beim Waschen des Gesichts nachtheilige Folgen herbeiführen würde, so steht schon ihr widriger Geruch ihrer Anwendung entgegen. Man könnte zwar, ebenfalls mit Umgehung des Glycerins, eine Schmierseife durch Sättigung von Oelsäure mit Kalilauge anfertigen, wobei sich jeder Ueberschuss von ätzendem Alkali vermeiden lässt, auch der übele Geruch hinwegfällt, aber eine so bereitete Seife, wenn sie flüssig sein soll, besitzt eine beim Gebrauch höchst unangenehme fadenziehende Consistenz. Das Glycerin aber, welches seiner chemischen Constitution nach den Alkoholen zugezählt werden muss, verhält sich auch den Seifen gegenüber wie gewöhnlicher Alkohol; es bildet mit ihm nicht fadenziehende, aber wenig schäumende Verbindungen.

Zur Bereitung der flüssigen Glycerinseife bringe man 100 Gewichtstheile Oelsäure, wie solche bei den Droguisten zu haben ist, in ein beliebiges Gefäss, welches erwärmt werden kann, bei kleinen Portionen in ein Kochglas oder einen Glaskolben, bei grösseren Quantitäten in einen eisernen Kessel, setze 314 Gewichtstheile ordinäres Glycerin von 1,12 spec. Gewicht, wie solches zum Füllen der Gasuhren gebraucht und zu einem niedrigen Preise (etwa zu 9 Thlr. der Centner) verkauft wird, hinzu, erwärme das Ganze auf etwa 50° C. und füge nun 56 Gewichtstheile concentrirte ätzende Kalilauge von 1,34 spec. Gewicht unter stetem Umrühren hinzu. Die Seifenbildung erfolgt dabei augenblicklich und man erhält so ein ziemlich dünnflüssiges, jedoch etwas trübes Liquidum, welches man bis zum nächsten Tage oder, wenn keine Eile ist, noch einen Tag länger an einem nicht zu kalten Orte der Ruhe überlässt, wobei die Trübung noch etwas zunimmt. Die Seife muss nun, um honigartige Durchsichtigkeit zu erlangen, durch Papier filtrirt werden, was freilich ihrer etwas dickflüssigen Consistenz wegen äusserst langsam von statten geht. Man macht ein grosses Filter von einem ganzen Bogen Löschpapier, breitet es in einem grossen



Glastrichter gehörig aus und giebt die Seife hinein. Wenn nach Verlauf mehrerer Tage das langsame Abtröpfeln fast aufgehört hat, bringt man den noch im Filter vorhandenen Rest in ein neues kleines Filter. Zur Beschleunigung dieser langwierigen Filtration kann man sich in Laboratorien oder wo immer sonst chemische Hilfsmittel zur Disposition stehen, des folgenden Verfahrens bedienen: Man verdünnt nach dem Zusatz der Lauge die Seife mit einer ihrem Gewichte gleichen Menge Wasser, wodurch sie ganz dünnflüssig wird und sich am nächsten Tage leicht filtriren lässt, und dampft sie nachher wieder auf ihr vorheriges Gewicht ein. Dieses Eindampfen darf aber keinesfalls auf freiem Feuer geschehen, weil die Seife in hohem Grade dem Stossen unterliegt, wobei sie plötzlich unter starkem Aufschäumen steigt und leicht überschiess; es muss vielmehr im Dampfbade stattfinden, indem man die in einem flachen Gefässe befindliche Seife von unten durch kochenden Wasserdampf erhitzt. Nachdem nun auf die eine oder andere Art die Seife im ganz klaren Zustande erhalten worden, fügt man ihr gereinigte Potasche, und zwar  $\frac{1}{10}$  von der Gewichtsmenge der angewandten Oelsäure zu. Man thut wohl, diese Potasche in einer sehr kleinen, nur gerade hinreichenden Menge heissen Wassers aufzulösen und sodann der Seife unter Schütteln und Rühren zuzusetzen. Durch diesen Zusatz erlangt die Seife eine dickflüssige honigartige Consistenz, weshalb auch derselbe erst nach der Filtration gegeben werden darf. Schliesslich giebt man der Seife mit *Oleum neroli*, *petits grains* oder auch wohlfeileren Riechölen ein angenehmes Parfüm.

Verf. hat sich die Frage gestellt, ob nicht die unbequeme Filtration ganz umgangen werden könne, da ja eigentlich kein Grund vorliegt, weshalb eine Mischung von Seife und Glycerin sich trüben müsse. Die Ursache dieser Trübung liegt aber theilweise in der Beschaffenheit der Oelsäure, wie sie in Hannover zu haben ist, nämlich in einem Gehalt an unverseiftem Fett, welches in der Seife emulsionsartig vertheilt bleibt. Zwar würde sich dasselbe bei Anwendung von überschüssiger Kalilauge nach und nach verseifen, aber gerade diesen Laugenüberschuss wünschte der Verf. zu vermeiden. Zweitens veranlasst auch die Beschaffenheit des Glycerins eine Trübung, wie es scheint durch einen Gehalt an Kalk- oder anderen Salzen. Nicht nur das ordinäre Glycerin, sondern selbst gereinigtes, wie es die Droguisten in Hannover führen, trübt sich bei Zusatz einer vollkommen klaren Seifenlösung, und wenn auch ein durch Destillation sehr gereinigtes Glycerin sich ohne Trübung mit Seife mischt, so würde doch ein solches für den vorliegenden Zweck zu kostbar sein. Legt man als Preis der Oelsäure 6 Sgr., der Kalilauge 8 Sgr. und des Glycerins 3 Sgr. zu Grunde, so berechnet sich, abgesehen von dem zum Far-

fumiren dienenden ätherischen Oele, der Preis auf etwa 4 Sgr. das Pfund. Zu vorstehender Vorschrift sagt die Wochenschrift des niederösterreichischen Gewerbevereins<sup>1)</sup>, dass dieselbe in der Praxis sich wol kaum Eingang verschaffen werde. Dagegen sei folgende zu empfehlen, von welcher der Verf. durch lange Praxis und zwar nach Erfahrungen, die man in kleinen Laboratorien selten zu machen im Stande sei, überzeugt ist, dass sie als die beste anzunehmen sei. Zur Erzeugung flüssiger Glycerinseife verwendet der Verf. 15 Proc. Cochinol und bedient sich nur der besten Rohprodukte, damit die Seife der Trübung nicht zu sehr unterliegt, kocht die Seife so lange mit dem nöthigen Spirituszusatz, bis dieselbe rein erscheint, wenn auch ein starkes Schäumen während des Kochens vorkommt, und lässt die fertige Seife ca. 8 Tage ruhig stehen, worauf dieselbe schön klar wird, da sich aller Schmutz zu Boden gesetzt hat und der Bodensatz nur noch abfiltrirt zu werden braucht. Hierdurch wird das Verdünnen der Seife mit Wasser, um sie filtriren zu können, was dann erst wieder die Eindampfung nöthig macht, wie sie Heeren vorschreibt, ganz umgangen. Da die Seife rein und dickflüssig abgesotten wird, so wird eine grosse Zeit- und Arbeitersparniss erreicht und ein Zusatz von gereinigter Potasche ganz überflüssig.

M. Beyer<sup>2)</sup> construirte eine Maschine zum Pressen der Seife. Die Toiletteseifenfabrikation erfordert bei ihrer Ausführung Manipulationen und Zeitverluste, welche den Herstellungspreis der Toiletteseife beträchtlich erhöhen und dem Handel mit diesem Artikel, der heutzutage ein sehr ausgedehnter ist, sehr hinderlich sind. Die heiss aus dem Kessel kommende Seife fliesst in hölzerne oder blecherne Behälter, worin man sie mehrere Tage lässt, um eine feste Masse zu bilden, die man dann in Tafeln oder Stücke zerschneidet. Diese werden hiernach in Späne zertheilt, welche man parfümirt und denen man die Farbstoffe in der Farbmühle zusetzt. Man lässt dann das Ganze 3 bis 4 Mal zwischen den Cylindern der letzteren Maschine durchgehen, um es in Farbe und Parfüm gleichartig zu machen. Die auf diese Art gefärbte und parfümirte Seife wird gewöhnlich von Arbeitern durch Handarbeit in Spundform geballt, dann trägt man sie in den Trockenraum oder Trockenkasten, wo sie je nach der Grösse der Stücke 4 bis 6 Wochen verbleibt. Trotz dieser Zeitdauer ist sie dann nur an der Oberfläche wirklich getrocknet, die verbrannt erscheint und oft vollständig ihre schöne Farbe und ihr Parfüm verloren hat.

1) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 559; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 365.

2) M. Beyer, Génie industriel 1866 Mai p. 317; Würtemberg. Gewerbebl. 1866 p. 533; Hess. Gewerbebl. 1866 p. 212; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1203; Polyt. Notizbl. 1866 p. 231.



Um ihr wieder ein Ansehen zu geben, schabt man sie mit Hülfe von Messern und wäscht sie mehrere Male mit Alkohol; dann bringt man sie in ein Dampfbad, um der Oberfläche Glanz zu geben, und presst sie schliesslich in einer Form, welcher ihr die mit der Fabrikmarke versehene Gestalt giebt. Das Trocknen ist aber, abgesehen von der Schwierigkeit einer Controle, eine sehr kostspielige Operation; die Trockenkammer erfordert einen grossen Raum und es kommen die Kosten für die Heizung hinzu; das Parfüm verduftet dabei und die Stücke haben eine verbrannte Kruste, sie sind deshalb ihrer Farbe beraubt, was von entschiedenem Nachtheil ist, indem hierdurch die Handarbeit des Schabens, wovon oben die Rede war, nothwendig gemacht wird. Das Schaben und Waschen sind kostspielige Handarbeiten, die einen nur geringen Erfolg haben. Ausserdem verhindert die Dauer der Operationen (besonders derjenigen der Trocknung) die durch den Handel verlangten prompten Lieferungen. Das Ballen der Stücke mit der Hand verursacht eine Ausgabe, die man zu 10 Franken pr. 100 Dutzend, das Schaben oder Waschen zu 7 Franken für dieselbe Menge, das Trocknen zu 5 Franken annehmen kann. Bei diesen Annahmen sind der Abfall, der in dem Kessel wieder umgeschmolzen werden muss, und die Verluste an Parfüm etc. nicht gerechnet. Ungeachtet aller dieser Kosten kommt es bei weiten Versendungen vor, dass die Seife, da sie nur auf der Oberfläche getrocknet ist, hohl wird und ihre Form verliert, ehe sie an ihrem Bestimmungsort sich befindet, was ihr den Handelswerth benimmt.

Durch die Anwendung der Pressmaschine vermeidet man vollständig die verschiedenen Manipulationen der gewöhnlichen Fabrikationsart, sowie die Zeitverluste, welche daraus erwachsen und man kann von einem Tag auf den andern unbegrenzte Quantitäten Seife unter den verschiedenen Formen, die man ihr geben will, fertig für den Handel herstellen. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Anstatt die feuchten Späne durch die Mühle gehen zu lassen, trocknet man sie vorher, was nicht mehr als eine halbe Stunde erfordert. Die Späne gehen dann aus der Farbmühle, wo sie parfümirt werden, gefärbt und als gleichartige Masse heraus, die direkt in die Pressmaschine eingebracht wird. Diese Maschine zieht die Masse in trockene und glatte vollkommen mit einander verbundene Stäbe, die ihre Gestalt nicht verändern, zu welcher Zeit man sie auch in Gebrauch nimmt, ein Vortheil, der besonders für den Export hoch anzuschlagen ist. Durch diese Pressoperation wird alle Handarbeit, als Schaben, Waschen, Trocknen übergangen, denn sobald die Seife die Presse verlassen hat, wird sie verschnitten und in der Markenform geprägt. Die (bei der Fabrikation so nothwendige) Controle ist leichter und man hat keinen Abfall und keinen Verlust an Parfüm. Die früher vorgeschlagenen Press-

maschinen haben diese Bedingungen keineswegs erfüllt; die Seife ging daraus sehr unvollkommen verbunden hervor, die Oberfläche war zerissen, und vor Allem war es unmöglich, sie trocken zu bearbeiten. Im Wasser angewendet, blätterte sich diese Seife und hatte keine der Eigenschaften, die man bei einer gut behandelten Seife antreffen muss. Der Erfolg der Maschine von Beyer gründet sich auf ein ganz eigenenthümliches System von Zügen, welches das Ausziehen und Comprimirn der Masse, mag dieselbe noch so trocken sein, zulässt und ihr eine glatte Oberfläche giebt, auch die bei der gewöhnlichen Fabrikationsart erforderliche Sorgfalt unnöthig macht. Diese bis ins Herz gleichmässig trockene, und in der Maschine einem starken Druck ausgesetzte Seife kann ihre Gestalt nicht verändern, sie behält ihre ursprüngliche lebhaftte Farbe und, wir wiederholen es, ohne Verlust an Parfüm.

### Parfümerie.

V. Kletzinsky<sup>1)</sup> macht Mittheilungen über die sogenannten Fruchtesenzen<sup>2)</sup>, welche bekanntlich alkoholische Lösungen gewisser Aether sind, einiger organischen Säuren und ätherischen Oele und anderer Hilfsstoffe, welche, verschiedenen Zuckersäften beigemischt, dieselben anscheinend für Geruch und Geschmack in charakteristische Fruchtsäfte umwandeln. Der Verf. giebt die Zusammensetzung einiger der häufigst gebrauchten Mischungen dieser Art an, die um so mehr von Interesse sind, als die Mischungsverhältnisse von den Fabrikanten meist als Geheimniss bewahrt werden. Selbstverständlich ist bei der enormen Ausgiebigkeit dieser Essenzen, also bei der Geringfügigkeit der Mengen, in welchen sie verwendet werden, von einer Gefährdung der Gesundheit nicht im Entferntesten die Rede. Der Zusatz des Glycerins, das sehr häufig als Ingredienz erscheint, trägt erfahrungsgemäss wesentlich zu dem innigen Verklingen der einzelnen Geruchs- und Geschmackstöne zu einem einzigen Empfindungsaccord bei; es ist selbstverständlich, dass der gemeinschaftliche Träger aller dieser Essenzen, nämlich der rectificirte Weingeist vom spec. Gewicht 0,83, vollkommen fuselfrei und dass überhaupt alle Ingredienzen chemisch rein sein müssen.

1) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie, Wien 1865; daraus in Dingl. Journal CLXXX p. 77; Polyt. Centralblatt 1866 p. 685; Bullet. de la société chim. 1866 Novbr. p. 427.

2) Jahresbericht 1856 p. 260.

Wagner, Jahresber. XII.



Name der Frucht- essenz	Bestandtheile in Kubikcentimetern, welche auf je 100 Kubikcentimeter Alkohol zugesetzt werden.																	
	Chloroform	Salpeteräther	Aldhyd	Essigsäures Aethyloxyd	Ameisensaures Aethyloxyd	Buttersäures Aethyloxyd	Baldriansäures Aethyloxyd	Benzoesäures Aethyloxyd	Oenanthsaures Aethyloxyd	Sebacylsaures Aethyloxyd	Salicylsaures Methyloxyd	Essigsäures Amyloxyd	Buttersäures Amyloxyd	Baldriansäures Amyloxyd	in kaltgesättigter alkoholischer Lösung			
															Orangenschalenöl	Weinsäure	Kiesäure	Bernsteinsäure
Ananas	1	—	1	—	5	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	
Melonen	—	—	2	—	1	4	5	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
Erdbeeren	—	1	—	5	1	5	—	—	—	—	1	3	2	—	—	—	—	—
Himbeeren	—	1	1	5	1	1	—	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—
Johannisb.	—	—	1	5	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	5	1	4
Trauben	2	—	2	—	2	—	—	—	10	—	1	—	—	—	—	5	1	1
Äpfel	1	1	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	1	—	—
Birnen	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	10
Orangen	2	—	2	5	1	1	—	1	—	—	1	1	—	—	—	10	1	10
Citronen	1	1	2	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	10
Weichsel	—	—	—	10	—	—	—	5	2	—	—	—	—	—	—	—	1	2
Kirschen	—	—	—	5	—	—	—	5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	3
Pflaumen	—	—	5	5	1	2	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	1	4
Aprikosen	1	—	—	—	10	5	—	—	1	—	—	—	1	—	—	—	—	8
Pflirsche	—	—	2	5	5	5	—	—	5	1	2	—	—	—	—	—	—	5

(Der Verf., der für die Richtigkeit seiner Angaben einstehen mag, würde sich den Dank vieler erworben haben, hätte er zu gleicher Zeit mit der Veröffentlichung vorstehender Tabelle auch die Bezugsquelle der Ingredienzen, die „chemisch rein“ sein müssen, angegeben. Wir gestehen, wir würden in Verlegenheit kommen, sollten wir sagen, woher z. B. chemisch reines sebacylsaures Aethyloxyd etc. zu beziehen sei. Uebrigens können wir versichern, dass einige der Ingredienzen, die gerade in der Fabrikation der Fruchtesenzen eine Hauptrolle spielen, von dem Verf. gar nicht genannt worden sind. D. Red.)

Piessel<sup>1)</sup> fand, dass das färbende Princip in den ätherischen Oelen einem besonderen Stoffe zukomme, welchen er Azulen nennt.

Der Monit. scientif.<sup>2)</sup> bringt eine ausführliche Schilderung

1) Bullet. de la société chim. 1865 III p. 291.

2) Monit. scientif. 1866 p. 138.

der Fabrikation ätherischer Oele in dem französischen Departement del'Hérault.

Dragendorff<sup>1)</sup> sucht die Verfälschung des Bittermandelöles mit Nitrobenzol auf folgende Weise zu erkennen. Hat man Bittermandelöl, welches 10 bis 20 Proc. Nitrobenzol enthält, so wird, wenn man etwa 10 bis 15 Tropfen desselben mit 4 bis 5 Tropfen Weingeist versetzt und nun ein Stückchen Natrium zufügt, dasselbe nicht, wie reines Bittermandelöl, mit weissen, sondern mit um so mehr gelb bis braun gefärbten Flocken umlagert werden, je mehr Nitrobenzol zugesetzt worden ist. Die Reaktion ist in demselben Moment erkennbar, wo das Metall in die Flüssigkeit gelangt. Eine Verfälschung mit grösseren Mengen, 30 bis 50 Proc., Nitrobenzol hat zur Folge, dass innerhalb einer Minute bei gleicher Behandlungsweise die ganze Flüssigkeit sich dunkelbraun färbt und sehr bald dickflüssig wird, während bei noch grösserem Gehalte an Nitrobenzol die Reaktion ziemlich genau so ausfällt, wie bei dem mit Alkohol verfälschten Nitrobenzol. (Das einfachste Mittel, Nitrobenzol in dem Bittermandelöl nachzuweisen, besteht wol darin, das verdächtige Oel mit einer wässrigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron zu schütteln, in welcher ähtes Benzoylhydrür völlig löslich ist, während Nitrobenzol und Nitrotoluol darin unlöslich sind. Nimmt man zu dem Versuche keine zu kleine Menge, sondern 5 bis 10 Grm., so lässt sich, wenn das Nitrobenzol in beträchtlicher Menge beigemengt war, dasselbe mittelst einer Bürette oder Pipette sofort quantitativ bestimmen. Das auf der Lösung von schwefligsaurem Benzoylhydrür-Natron schwimmende Nitrobenzol — *Essence de Mirbane* — hat durchschnittlich ein spec. Gewicht von 1,18—1,20 = 22—24° B. W.)

### Literatur.

- 1) Schubert, Dr. F. (Privatdocent an der Universität und Lehrer der Chemie an der königlichen Gewerbschule in Würzburg), Lehrbuch der technischen Chemie etc. Mit 216 Holzschnitten. 2. Auflage. Erlangen 1866. F. Enke. (Preis 2 Thlr. 28 Sgr.)

Die zweite Auflage des Schubert'schen Lehrbuches der technischen Chemie (die erste Auflage erschien 1856) verdient alle Beachtung der Lehrenden und Lernenden und ist auch als Nachschlagebuch für Gewerbtreibende anwendbar.

---

1) Dragendorff, Pharm. Zeitschrift für Russland 1863 p. 232; Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 377; Wittstein's Vierteljahrsschrift XIV p. 102; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1311.



- 2) Böttger, R. und Graeger, N., Handwörterbuch der technischen Chemie für Fabrikanten, Künstler, Gewerbetreibende etc. Weimar 1867 (1866). B. F. Voigt. (Preis 2 Thlr. 20 Sgr.)

Die Verf. beabsichtigten ein Nachschlagebuch zu liefern, in welchem die Leser sich leicht über irgend ein Object der technischen Chemie belehren können. Das Buch genügt billigen Anforderungen und ist im Allgemeinen zu empfehlen. Bei einer zweiten Auflage dürfte eine gleichmässige Behandlung der einzelnen Gegenstände den gerechten Wünschen der Leser der ersten Auflage entgegenkommen.

---

#### IV. Gruppe.

### Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

#### A. Glasfabrikation.

Der Chromaventurin, über dessen Darstellung J. Pelouze <sup>1)</sup> im vorigen Jahre eingehende Mittheilungen machte, ist bereits im Jahre 1849 von A. Wächter <sup>2)</sup> dargestellt worden, obgleich Wächter's Arbeit sich auf eine aventurinähnliche *Porcellanglasur* bezieht. Er sagt in seiner Abhandlung: Ebenso wie im Aventurin metallisch ausgeschiedenes Kupfer (oder Kupferoxydul nach v. Pettenkofer) <sup>3)</sup> einer durch Eisenoxyd braungefärbten Grundmasse den Goldglanz ertheilt, bringt auch eine krystallinische Ausscheidung von grünem Chromoxyd in der aventurinartigen Porcellanglasur eine derartige Wirkung hervor. Man erhält eine solche Glasur nach folgender Vorschrift: Man rührt 31 Th. feingeschlemmter trockner Porcellanerde von Halle, 43 Th. feingeschlemmten trocknen Quarzsand, 14 Th. feingeschlemmten trocknen Gyps und 12 Th. feingeschlemmte trockne Porcellanscherben mit 300 Th. Wasser an, und mischt sie genau durch wiederholtes Seihen durch Leinwandsiebe. Hierauf setzt man zu diesem Glasurbrei, unter stetem Umrühren, einzeln nach einander die wässrigen Lösungen von 19 Th. doppelt-chromsaurem Kali, 100 Th. Eisenvitriol, 47 Th. Bleizucker, und dann noch soviel Ammoniakflüssigkeit hinzu, dass das Eisen vollständig gefällt ist. Die Kali- und Ammoniaksalze werden durch mehrmaliges Decantiren mit Brunnenwasser entfernt. Die verglühten Porcellangeschirre werden nun, wie es sonst beim Glase

1) Jahresbericht 1865 p. 421.

2) A. Wächter, Annal. der Chemie u. Pharm. LXX p. 57; Pharm. Centralbl. 1849 p. 505.

3) Jahresbericht 1857 p. 182.



siren üblich ist, in den Glasurbrei eingetaucht, und dann im Porcellanofen gar gebrannt. Sie bekommen dann eine braune Glasur, welche im reflectirten Lichte mit einer unzähligen Menge kleiner Goldflitterchen erfüllt erscheint. Diese Glasur erscheint unter dem Mikroskope im durchfallenden Lichte als ein bräunliches klares Glas, worin viele durchsichtige grüne, sechsseitige Täfelchen von Chromoxyd und einzelne bräunliche (vielleicht von Chromoxyd-Eisenoxyd) schwimmen. Beim langsamen Erkalten der Glasur im Porcellanofen scheidet sich also das Chromoxyd aus der mit Eisenoxyd gesättigten Glasurmasse (einem Kali-Kalk-Thonerde-Silicat) krystallinisch aus und scheint durch die bräunliche Grundmasse mit Goldfarbe. Mischt man zur Aventurin-glasur noch eine gleiche Menge farbloser Porcellanglasur, so erhält man nach dem Brennen nicht mehr eine braune glasige Grundmasse, sondern eine hellgrüne, worin die ausgeschiedenen Krystallflitter auch bei reflectirtem Lichte mit ihrer natürlichen grünen Farbe erscheinen.

Lamy<sup>1)</sup> stellte Thalliumglas dar. Da die seiner Zeit vom Verf. dargestellten Thalliumalkoholate sich durch ihr bedeutendes Brechungs- und Dispersionsvermögen sehr auszeichnen, so hat derselbe versucht, im gewöhnlichen Glase das Kali oder das Blei durch Thallium zu ersetzen, um auf diese Weise ein Glas mit grösserem Brechungsvermögen zu erhalten. Es ist dies vollständig gelungen. Bei einem ersten Versuche wurde aus 300 Th. Sand, 400 Th. reinem kohlen-sauren Thallium und 100 Th. kohlen-saurem Kali ein leicht schmelzbares und leicht affinirbares Glas erhalten, aber die erkaltete Masse war nicht homogen. Die oberen Schichten im Tiegel waren weniger gelb, specifisch leichter und weniger reich an Thallium, als die unteren. Eine zweite Probe wurde aus 300 Th. Sand, 200 Th. Mennige und 335 Th. kohlen-saurem Thallium bereitet. Das Gemenge schmolz leichter und liess sich leichter affiniren, als das vorige, das Glas war völlig homogen und besass eine angenehme gelbe Farbe. Das spec. Gewicht 4,235 und der Brechungsindex 1,71 (für den gelben Strahl) waren grösser als bei allen bekannten Glassorten. Durch Veränderung der Thalliummenge erhielt der Verf. Glasarten, deren spec. Gewicht zwischen 4,235 und 5,625, und deren Brechungsindex zwischen 1,71 und 1,965 schwankte. Aus diesen Versuchen schliesst der Verf. 1) dass das Thallium das Kalium besser, als das Blei im Glase ersetzen kann; 2) dass das Thallium dem Glase eine gelbe Farbe ertheilt;

1) Lamy, *Bullet. de la société chim.* 1866 p. 164; *Dingl. Journal* CLXXXI p. 76; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 251; *Bayer. Kunst- und Gewerbebl.* 1866 p. 378; *Polyt. Centrabl.* 1866 p. 766; *Polyt. Notizbl.* 1866 p. 181; *Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen* 1866 p. 295; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 258; *Fürther Gewerbezeit.* 1866 p. 56; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 800.

3) dass das Thalliumglas specifisch schwerer und stärker brechend als das Kaliglas ist; und 4) dass sich diese Eigenschaften des Thalliumglases unzweifelhaft bei der Darstellung gewisser optischer Gläser und künstlicher Edelsteine vortheilhaft möchten verwerthen lassen.

Die Redaktion des *Bayerischen Kunst- und Gewerbeblattes*<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Abhandlung v. Fraunhofer's über die Ursache des Anlaufens und Mattwerden des Glases<sup>2)</sup> und die Mittel, demselben vorzubeugen. Die lange Abhandlung gestattet keinen Auszug.

J. Armengaud<sup>3)</sup> beschrieb das von Dillinger (zu Landquart in Graubünden) eingeführte verbesserte Verfahren beim Kühlen des Tafelglases, welches im Wesentlichen in der mit einem Kuhlofen von besonderer Einrichtung (die in unserer Quelle durch Abbildungen verdeutlicht wird) verbundenen Anwendung geschlossener Wagen zur Aufnahme der zu kühlenden Glastafeln übereinstimmt.

Im Anschlusse an seine im Jahre 1862<sup>4)</sup> publicirte Arbeit über den Schmelzpunkt und die Schmelzdauer in Bezug auf Glasschmelzöfen giebt C. Schinz<sup>5)</sup> berichtigende Nachträge, da es erst mit Hülfe des thermoelektrischen Pyrometers möglich geworden, die richtige Temperatur eines Glasofens zu bestimmen und es sich gezeigt hat, dass dieselbe in der That nur 1200—1250° C. ist. Die Basis der früheren Berechnung ändert sich dadurch beträchtlich. Auch hat sich die Unzulänglichkeit der von C. Schinz aufgestellten Theorie noch dadurch erwiesen, dass sie die Frage: „warum beim Schmelzen von Fensterglas sowol Brennstoffaufwand als Schmelzdauer merklich grösser ist als beim Schmelzen von Hohlglas“ nicht zu lösen vermag, und doch muss diese Frage durch die Theorie vollkommen befriedigend gelöst werden können, wenn diese selbst der Wahrheit entspricht. Zwei Factoren sind es, die man neu einzuführen hat: *erstens* den Einfluss, welchen die aus der gasbildenden Masse sich entwickelnden Gase auf die Leitungsfähigkeit dieser Masse haben, und zweitens die Wärme-Absorption durch die chemische Zersetzung. 1 Kilogr. kohlen-saurer Kalk enthält 0,44 Kilogr. Kohlensäure; indem diese Kohlensäure durch die Wärme entbunden wird, durchzieht sie die ganze brei-artige Masse und nimmt für 0,44 Kilogr. das Volum von 0,2237 Kubikmeter bei 0° ein, bei der herrschenden Temperatur aber von 0,8

1) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 1—19.

2) Jahresbericht 1856 p. 166; 1859 p. 273; 1865 p. 390 u. 391.

3) J. Armengaud, *Génie industr.* 1866 Juillet p. 1; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 19.

4) Jahresbericht 1862 p. 352.

5) C. Schinz, *Dingl. Journal* CLXXXII p. 206.



bis 0,9 Kubikmeter. Ferner, wenn 1 Kilogr. schwefelsaures Natron durch Kohle in Kohlenoxyd, schweflige Säure und Natron zersetzt wird, so beträgt das Gewicht des ersteren 0,2 Kilogr., das der zweiten 0,45 Kilogr., und deren Volum bei 0° ist = 0,1508 und 0,1573 Kubikmeter, von beiden zusammen bei der herrschenden Temperatur aber = 1,2 bis 1,4 Kubikmeter. Indem nun die Bestandtheile der Glas-mischung schon unter 1000° weich werden und bei derselben Tempe-ratur diese Gase sich entwickeln, schliessen erstere die letzteren in un-zähligen kleinen Bläschen zwischen sich ein, so dass eine schwammige Masse entsteht, deren Leitungsfähigkeit bedeutend kleiner ist als die des fertig gebildeten Glases, und diese verminderte Leitungsfähigkeit hat man in Rechnung zu ziehen. Der zweite neu einzuführende Factor ist die Wärme-Absorption durch die chemische Zersetzung. Wenn 1 Kilogr. Kalk sich mit 0,666 Kilogr. Kohlensäure verbindet, so werden dabei 500 W.-E. frei, und folglich wird eine gleiche Wärme-menge erforderlich sein um Kalk und Kohlensäure zu trennen. Ver-bindet sich 1 Kilogr. Natron mit Kohlensäure, so ist die entwickelte Wärmemenge = 510 W.-E. Die chemische Verbindungswärme für Natron und Schwefelsäure ist = 250 W.-E., und die für Kalk und Wasser = 147 W.-E.

Der Verf. sucht nun diese vervollständigte Theorie an zwei Bei-spielen auszuführen. Der eine Ofen ist in Namur in Belgien für soge-nannte Gobeleterie in Betrieb, der andere für Fensterglas in Bellelaie in der Schweiz.

Die angewandten Glassätze für diese beiden Oefen sind:

Für den Ofen in Namur.		Für den Ofen in Bellelaie.	
100	Kilogr. Quarzsand,	100	Kilogr. Quarzsand,
33,33	" kohlen-saures Natron,	42	" schwefelsaures Natron,
15,33	" Kalkhydrat;	39	" kohlen-saurer Kalk,
		3,5	" Holzkohle;

per 100 Kilogr. Glas:

76,28 Kilogr. Kieselsäure,	71,37 Kilogr. Kieselsäure,
14,87 " Natron,	13,07 " Natron,
8,85 " Kalk.	15,56 " Kalk.

An gasförmigen Produkten treten auf:

10,63 Kilogr. Kohlensäure,	12,28 Kilogr. Kohlensäure,
2,84 " Wasser.	13,49 " schweflige Säure,
	5,92 " Kohlenoxyd.

Die Volumina dieser Bestandtheile sind bei 0°:

Für den Ofen in Namur.

Glasmasse . . . . .	0,04019 Kubikmeter.
Kohlensäure 5,4054 {	. 8,346 "
Wasserdampf 3,5292 {	

## Für den Ofen in Bellelaie.

Glasmasse . . . . .	0,04019 Kubikmeter
Kohlensäure . . . . .	6,24440
Schweiflige Säure . . . . .	4,71586
Kohlenoxyd . . . . .	4,73032
	15,69058

In ersterem Ofen wird das Schmelzen und Läutern regelmässig in 12 Stunden, in letzterem in 17 Stunden vollendet. Nehmen wir an, dass in beiden Fällen 4 Stunden zum Dünnschmelzen und zum Abklären des Glases verwendet werden, so bleiben zum eigentlichen Schmelzen, zur Glasbildung, 8 und 13 Stunden. Das heisst: im ersten Ofen sind 8 Stunden erforderlich, um alle gasförmigen Produkte zu entwickeln und auszutreiben, hingegen im zweiten Ofen 13 Stunden. Da die gasförmigen Produkte weder auf einmal auftreten, noch die Evacuation derselben mit ihrer Entwicklung Schritt hält, noch sämtliche Glasmasse auf einmal in die Häfen eingetragen wird, und da andererseits die Gase durch eine Temperatur von 900° bis 1000° ein viel grösseres Volum einnehmen als das für 0° berechnete, muss man einen mittleren Werth einführen. Um diesen zu erhalten, berechnet man obige Gasvolumina auf die Temperatur 1000° und dividirt die erhaltenen Volumina durch die zur Glasbildung erforderliche Anzahl von Stunden. Man erhält so

## Für den Ofen in Namur.

1,9397 Kubikmeter Kohlensäure,
1,2664 „ Wasserdampf.
3,2061 Kubikmeter.

## Für den Ofen in Bellelaie.

2,2254 Kubikmeter Kohlensäure,
1,6923 „ schweiflige Säure,
1,6975 „ Kohlenoxyd.
5,6152 Kubikmeter.

Daraus berechnet sich die Leitungsfähigkeit der Masse in den Häfen (die Leitungsfähigkeit aller Gase gleich derjenigen der Luft = 0,04 gesetzt) zu:

0,04019 Glas $\times 0,75 = 0,03014$	0,04019 . 0,75 = 0,030143
3,2061 „ $\times 0,04 = 0,12824$	5,6152 . 0,04 = 0,224090
3,24629	0,15838
	5,65539
C = $\frac{0,15838}{3,24625} = 0,048789$	und $\frac{0,254233}{5,65539} = 0,042244$

Die mittlere Dichte des Häfen-Inhaltes bei 1000° ist:

0,04019 . 2,421 = 0,0973	0,04019 . 2,421 = 0,0973
1,9397 . 0,000584 = 0,0011328	2,2254 . 0,000584 = 0,0012996
1,2664 . 0,000025 = 0,0000316	1,6923 . 0,000794 = 0,0013437
3,24629	0,0984644
d = $\frac{0,0984644}{3,24629} = 0,030332$	5,65539
	0,1005357
	$\frac{0,1005357}{5,65539} = 0,017777$



Die mittlere Wärme-Capacität ist:

$\begin{array}{r} 0,04019 \cdot 0,45999 = 0,018487 \\ 1,9397 \cdot 0,3308 = 0,641650 \\ 1,2664 \cdot 0,2950 = 0,373600 \\ \hline 3,24629 \qquad \qquad 1,033737 \\ \hline 1,033737 \\ 3,24629 = s = 0,31843 \end{array}$	$\begin{array}{r} 0,04019 \cdot 0,45999 = 0,018487 \\ 2,2254 \cdot 0,3308 = 0,736140 \\ 1,6923 \cdot 0,3489 = 0,590440 \\ 1,6975 \cdot 0,2399 = 0,407220 \\ \hline 5,65539 \qquad \qquad 1,752287 \\ \hline 1,752287 \\ 5,65539 = s = 0,32444 \end{array}$
--	--

und daraus folgen nun die Werthe von  $k = \frac{C}{s \cdot d}$

$$k = \frac{0,048789}{0,030332 \cdot 0,31843} = 7,7942 \quad k = \frac{0,042214}{0,017777 \cdot 0,32444} = 5,0514$$

Daraus geht hervor, dass wenn einerseits die Wärme-Leitungsfähigkeit der Masse durch das sich entwickelnde Gas noch so klein wird, dagegen Dichte und spec. Wärme derselben in noch grösserem Maasse abnehmen, und dass daher solche Massen in wenigen Minuten die Temperatur des Ofens, worin sie sich befinden, annehmen müssen. Nun wird allerdings die frisch eingetragene Masse zuerst die Temperatur von circa 900° bis 1000° erlangen müssen, ehe die Gasentwicklung stattfinden kann, und man hat zu untersuchen, inwiefern diese erreicht wird, indem man ebenfalls die Werthe  $k$  für die frische Masse berechnet. Man hat:

Für den Ofen in Namur.

$$\begin{aligned} C &= \frac{100 \cdot 0,27 + 33,33 \cdot 0,266 + 15,33 \cdot 0,086}{100 + 33,33 + 15,33} = 0,25012 \\ d &= \frac{100 \cdot 447 + 33,33 \cdot 1 + 15,33 \cdot 1}{100 + 33,33 + 15,33} = 1,316 \\ s &= \frac{100 \cdot 0,19 + 33,33 \cdot 0,27 + 15,33 \cdot 0,217}{100 + 33,33 + 15,33} = 0,2107 \\ k &= \frac{0,25012}{1,316 \cdot 0,2107} = 0,00207 \end{aligned}$$

Für den Ofen in Bellelaie.

$$\begin{aligned} C &= \frac{100 \cdot 0,27 + 42 \cdot 0,266 + 39 \cdot 0,086 + 3,5 \cdot 0,079}{100 + 42 + 39 + 3,5} = 0,22712 \\ d &= \frac{100 \cdot 1,47 + 42,1 + 39,1 + 3,5 \cdot 0,41}{100 + 42 + 39 + 3,5} = 1,249 \\ s &= \frac{100 \cdot 0,19 + 42 \cdot 0,231 + 39 \cdot 0,2 + 3,5 \cdot 0,24}{100 + 42 + 39 + 3,5} = 0,2018 \\ k &= \frac{0,22712}{1,249 \cdot 0,2018} = 0,9011 \end{aligned}$$

und führt man diese Werthe von  $k$  in die Cauchy'sche Formel ein, so findet man, dass die Werthe 1—A nach 1 Stunde 0,8203 und

0,8202 werden, d. h. dass die Masse nach 1 Stunde bei der mittleren Ofentemperatur von 1230°

1230 . 0,8203 = 1009° und 1230 . 0,8202 = 1009° wird.

Da bei allmählicher Füllung der Häfen sowol diese Erwärmung auf 1000° als die Gasentwicklung gleichzeitig neben einander vor sich gehen, so wird die Leitungsfähigkeit der Masse die vollständige Glasbildung in 8 und 13 Stunden gestatten, und man hat nur noch zu untersuchen, inwiefern die Quantität der producirtten Wärme diesen Anforderungen entspricht.

Für 100 Kilogr. Glas hat man:

Für den Ofen in Namur.

Durch das Glas selbst absorbiert, indem es sich auf die Temperatur 1000° erwärmt:

100 . 0,2392 . 1000	= 23920 W.-E.
Verbindungswärme: 14,87 Natron à 510 W.-E.	= 7583 "
8,85 Kalk à 147 "	= 1301 "
Freie Wärme: 10,63 Kohlensäure à 0,2164 . 1000°	= 2300 "
2,84 Wasser à 0,475 . 1000°	= 1349 "
Latente Wärme: 2,84 Wasser à 540°	= 1533 "
	<hr/> 37986 W.-E.

Für den Ofen in Bellelaie.

Durch das Glas selbst absorbiert, indem es sich auf die Temperatur 1000° erwärmt:

100 . 0,2392 . 1000	= 23920 W.-E.
Verbindungswärme: 13,062 Natron à 520 W.-E.	= 6792 "
15,56 Kalk à 500 "	= 7780 "
Freie Wärme: 12,28 Kohlensäure à 0,2164 . 1000°	= 2657 "
13,49 schwefl. Säure à 0,1553 . 1000°	= 2095 "
5,92 Kohlenoxyd à 0,2179 . 1000°	= 1467 "
	<hr/> 44711 W.-E.

Der Glasgehalt des Ofens ist in beiden Fällen 900 Kilogr., daher die totale Wärme:

Für den Ofen in Namur.	Für den Ofen in Bellelaie.
Absorption = 9 . 37986 = 341,874 W.-E.	9 . 44711 = 402,399 W.-E.
341874	407399
und per Stunde $\frac{341874}{8} = 42732$ "	$\frac{407399}{13} = 30954$ "

Im ersteren Ofen werden stündlich 41,7 Kilogr. Anthracit, im zweiten 93 Kilogr. Holz verbrannt, daher die Wärme-Production:

41,7 . 8034 = 335058 W.-E.    93 . 3891 = 361863 W.-E.;  
bei der mittleren Ofentemperatur von 1230° werden stündlich evacuirt:  
41,7 . 2,95337 . 1230° = 151510 W.-E.    93 . 1,7596 . 1230 = 201270 W.-E.  
somit sind in dem Ofen verblieben:

	183548 W.-E.	160593 W.-E.
davon von der Masse absorbiert	42732 "	30954 "
somit wurden transmittirt	<hr/> 140816 W.-E.	<hr/> 129639 W.-E.



Addirt man nun Transmission und Absorption (Nutzeffect) und dividirt man diese Summen durch die spec. Wärme der Verbrennungsproducte, so erhält man:

Für den Ofen in Namur.	Für den Ofen in Bellelaie.
$140816 + 42732$	$129639 + 30954$
$41,7 \cdot 2,95337 = 1490^0$	$93 \cdot 1,7596 = 971^0$

und zieht man diese von den den Brennstoffen zukommenden Anfangs-Temperaturen =

$2720^0$	$2211^0$
$1400^0$	$971^0$ ab, so bleiben
$1230^0$	$1240^0$

welche letztere Temperaturen diejenigen sind, welche im Ofen herrschen. Um nun aber das unter diesen Verhältnissen gebildete Glas in völlig flüssigen Zustand zu bringen, muss diese Temperatur noch höher gebracht werden, wozu erfahrungsgemäss 3 Stunden erforderlich sind.

In dieser Epoche ist der Werth von k

$$= \frac{0,75}{2,421 + 0,2392} = 1,295 \text{ für beide Arten Glas,}$$

daraus berechnet sich 1—A zu 0,9139. Die Differenz der Temperatur der Glasmasse gegen diejenige des Ofens ist nun  $1245 - 1009 = 236^0$  und daher die Erhöhung der Glastemperatur nach 3 Stunden =  $236 \cdot 0,9139 = 215^0$ .

Die Absorption während dieser Epoche ist dann per Kilogr. Glas und per 1 Stunde:

Für den Ofen in Namur.	
$\frac{215}{3} \cdot 100 \cdot 0,2392$	= 1714 W.-E.
die Evacuation $41,7 \cdot 2,95337 \cdot 1245$	= 153330 "
folglich die Transmission	= 180014 "
= Produktion	335058 W.-E.

Daraus ergibt sich die Statik:

in 8 Stunden absorbirt	8 . 42732 =	341,856 W.-E.
" 3 " "	3 . 1714 =	5,142 "
" 8 " transmittirt	8 . 140816 =	1,126,528 "
" 4 " "	4 . 180014 =	720,056 "
" 8 " evacuirt	8 . 151510 =	1,212,080 "
" 4 " "	4 . 153330 =	613,320 "

Vermehrung der Transmission während der letzten Stunde	1,714 "
	<hr/> 4,020,696 W.-E.

Für den Ofen in Bellelaie.	
$\frac{215}{3} \cdot 100 \cdot 0,2392$	= 1714 W.-E.
die Evacuation $93 \cdot 1,7596 \cdot 1245$	= 203730 "
folglich die Transmission	= 156419 "
= Produktion	<hr/> 361863 W.-E.

Daraus ergibt sich die Statik:

in 13 Stunden absorbiert	13 . 30954 =	402,402 W.-E.
" 3 " "	3 . 1714 =	5,142 "
" 13 " transmittirt	13 . 129639 =	1,685,307 "
" 4 " "	4 . 156419 =	625,676 "
" 13 " evacuirt	13 . 201270 =	2,616,510 "
" 4 " "	4 . 203730 =	814,920 "
Vermehrung der Transmission während der letzten Stunde		1,714 "
		<hr/> 6,151,671 W.-E.

Für den Ofen in Namur.

Nutzeffect . . . .	348,712 W.-E.	8,6 Proc.
Transmission . . .	1,846,584 "	46,0 "
Evacuation . . . .	1,825,400 "	45,4 "

Produktion (335,058  $\times$  12) 4,020,696 W.-E.

Für den Ofen in Bellelaie.

Nutzeffect . . . .	409,258 W.-E.	6,6 Proc.
Transmission . . .	2,310,983 "	37,6 "
Evacuation . . . .	3,431,430 "	55,8 "

Produktion (17 . 361863) 6,151,671 W.-E.

Diese Resultate der Berechnung zeigen vor Allem, dass die Fensterglas-Mischung von Bellelaie 17 bis 18 Proc. mehr Wärme zu ihrer Schmelzung erfordert, als die Glasmischung von Namur, und es erklärt sich daraus, warum der Brennstoffconsum für erstere Glasmischung grösser ist. Aber dieser vermehrte Brennstoffconsum ist dem Wärmeconsum nicht proportional, denn er beträgt 53 Proc., was daher rührt, dass bei der längeren Schmelzdauer auch die so bedeutende Transmission verhältnissmässig grösser wird. Aus derselben Ursache ist auch der Nutzeffect, den der Gobeleterie-Ofen gibt, um 2 Proc. grösser als der des Fensterglas-Ofens. Durch Zugrundelegung der wirklichen Ofen-Temperatur wird somit der Werth der Evacuation bedeutend kleiner, dafür aber der Werth der Transmission bedeutend grösser, so dass letztere nicht mehr mit den Dulong'schen Transmissions-Formeln in Einklang zu bringen ist, was den Verf. veranlasste, durch besondere Versuche die Ursache dieser Nicht-Uebereinstimmung aufzufinden. Zur Controle dieser vervollständigten Theorie des Glas-Schmelzprocesses hat er die Schmelzpunkte verschiedener Glassorten bestimmt. Diese Bestimmung kann ihrer Natur nach keine genaue sein, weil das Glas zu denjenigen Körpern gehört, welche zuerst brei-förmig werden und nur allmähig in den völlig flüssigen Zustand übergehen. Krystallglas (Bleiglas) wurde schon bei 833° Pyrometeranzei-ge weich genug, um verarbeitet zu werden, und bei 929° völlig flüssig. Eine bleifreie Glasröhre wurde bei 935° völlig flüssig. Eine böhmische grüne Glasröhre, wie solche zur organischen Analyse ver-



wendet werden, wurde weich bei  $769^{\circ}$  und flüssig bei  $1052^{\circ}$ . Es findet also immerhin ein Unterschied des Schmelzpunktes bei verschiedenen Glassorten statt, jedoch nicht in bedeutendem Maasse, und diese Beobachtungen rechtfertigen jedenfalls die im Vorhergehenden gemachte Annahme, dass bei  $1000^{\circ}$  die Masse weich genug sei, um die auftretenden Gase entweichen zu lassen. Dahin gehört noch eine Anzahl von Versuchen über die Temperaturen, bei welchen kohlenaurer Kalk seinen Kohlensäuregehalt fahren lässt. Der angewandte Kalkstein war fast chemisch rein und gab beim Auflösen in einer Säure 43,413 Proc. Kohlensäure. Nach vierstündigem Verweilen in einer Temperatur von  $617^{\circ}$  bis  $675^{\circ}$  hatte derselbe 43,413 Proc. verloren. Nach dreistündigem Glühen bei  $862^{\circ}$  bis  $881^{\circ}$  hatte er 40,6126 Proc. verloren und durch zweistündiges Glühen in einem Gasstrome bei  $847^{\circ}$  wurde dieser Kalkstein frei von Kohlensäure. Wird die Temperatur auf  $1000^{\circ}$  gesteigert, so entweicht die Kohlensäure sehr rasch, somit wird auch in dieser Beziehung die gemachte Annahme gerechtfertigt. Auch diese vervollständigte Theorie der Glasschmelzung führt zu dem Schlusse, dass der Schmelzprocess um so vortheilhafter wird, je kleiner die transmittirenden Flächen sind, und je grösser die in der Zeit-Einheit entwickelte Wärmemenge ist.

C. Schinz<sup>1)</sup> liefert neue Beiträge zur Kritik der Siemens'schen Glasschmelzöfen mit Gasfeuerung und Regeneratoren. Er hält seine früheren Ansichten<sup>2)</sup> aufrecht.

D. E. Splittgerber<sup>3)</sup> theilt über die Ursache der Färbung des Glases Folgendes mit. Schon im Jahre 1839 habe er<sup>4)</sup> die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein gelbgefärbtes Glas gelenkt. Die Arbeit von Magnus über den schwarzen und den rothen Schwefel haben Licht über die Ursache dieser Färbung gebracht. Magnus zeigte nämlich, dass diese zwei Modificationen des Schwefels ihre Eigenschaften auch in den Verbindungen beibehalten, welche sie mit den Alkalimetallen eingehen, und dass sie ihre Farbe auch den Silicaten mittheilen. Man erzeugt dieses gelbe Glas, indem man gewöhnlichem weissen Glasfluss eine Substanz zusetzt, welche einen kohligen Rückstand lässt, z. B. Weinstein, und darauf achtet, dass keine Sauerstoffentwicklung stattfindet. Die gewöhnliche Annahme, dass diese

1) C. Schinz, *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 216.

2) Jahresbericht 1862 p. 354; 1863 p. 402; 1865 p. 772.

3) D. E. Splittgerber, *Compt. rend.* LXII p. 352; *Monit. scient.* 1866 p. 226; *Chemical News* 1866 No. 325 p. 95; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 160; *Journ. für prakt. Chemie* XCVIII p. 121.

4) Jahresbericht 1855 p. 154. (Vergl. ferner Pelouze's Arbeiten über die Glasfärbung Jahresbericht 1865 p. 423.)

gelbe Färbung von freiem Kohlenstoff herrühre, widerlegt der Verf. und zeigt, dass sie von Schwefel herrührt, oder genauer von Schwefelalkalien, die durch Reduktion aus Sulfaten sich gebildet haben. Diese Verbindungen sind in der That sehr stark gefärbt. Bei einer Dicke von 0,004 Millimeter erscheint das Glas braunroth und während 12 oder 15 Minuten bis zu anfangender Rothgluth erhitzt, wobei es noch nicht erweicht, wird es immer dunkler und endlich fast vollständig undurchsichtig. Es lässt in diesem Zustande nur einfarbiges rothes Licht durch und könnte deshalb gut für Polarisationsapparate oder für Beobachtungen der Sonne gebraucht werden. Erhitzt man das fast undurchsichtig gewordene Glas bis zum beginnenden Schmelzen, so wird es wieder durchsichtig und erlangt seine ursprüngliche Farbe. Von neuem erhitzt wird es wieder dunkelbraun. Der Verf. hat a. a. O. auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche dieser Farbenwechsel des Glases mit dem des Schwefels zeigt, wenn man letzteren erhitzt. Die Wärme bewirkt ähnliche Farbenänderungen bei den Sulfüren, nur sind sie bei diesen nicht von Dauer. Dieser auffallende Uebergang des Weiss in Gelb und Braun kann nicht durch eine chemische Reaction der verschiedenen Elemente des Glases erklärt werden. Man muss vielmehr die Ursache in dem Wechsel des Zustandes suchen, den die Sulfüre durch die Wärme erleiden; der Schwefel derselben geht zuerst in den rothen, dann in den schwarzen Zustand über und deshalb wird ein Glas, in welchem etwas mehr Sulfür ist, ganz undurchsichtig, während ein nur hellgelb gefärbtes Glas beim Erhitzen weder dunkler noch undurchsichtig wird und zugesetzter schwarzer Schwefel nach dem Schmelzen ein gelbes Glas liefert. Bei der Analyse des hellbraunen Glases, welches diesen Farbenwechsel gut zeigte, erhielt der Verf. folgende Zahlen:

Kieselsäure . . . .	62,43
Kalk . . . . .	9,46
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . . . .	1,70
KO und NaO . . . .	26,04
Schwefel . . . . .	0,35

Das Glas war mit Salpeter und Soda aufgeschlossen, und der Schwefel als schwefelsaurer Baryt bestimmt worden. Wenn man den Bestandtheilen eines vollständig weissen Glases 0,75 Proc. schwefelsaures Natron und etwas Zucker zusetzt, so erhält man ein dunkelbraunes Glas, fügt man aber nur Zucker zu, so bleibt das Glas weiss. Als weitere frappante Analogie zwischen dem gelben Glas und dem erhitzten Schwefel führt der Verf. noch den Umstand an, dass der braunroth gefärbte Schwefel alle brechbareren Strahlen des Spectrums *absorbirt und nur die rothen durchlässt*. Angeräuchertes Glas lässt im



Gegentheil mehr die gelben als die rothen Strahlen durch. Bei gleicher Dicke zeigten sich zwischen dem schwarzen und dem gelben Glase keine Unterschiede im diathermanen Verhalten. Ein weisses Glas lässt mehr Sonnenwärme hindurchgehen. Der Verf. fand das Verhältniss wie 4 : 6.

Tessié du Mothay und Maréchal<sup>1)</sup> (in Metz) beschreiben ein Verfahren des Mattätzens von Glas<sup>2)</sup>. Die wässrige Lösung von Fluorwasserstoffsäure erzeugt auf Glas eine glänzende Aetzung, während die gasförmige Fluorwasserstoffsäure matt ätzt. Die erstere bildet mit dem Silicium, dem Blei und den Alkalien des Glases Fluorsilicate von Blei, Kalk etc., die in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden, löslich sind, während die letztere flüchtiges Fluorsilicium und Fluorverbindungen von Blei und Kalk bildet, die in dem Körper, in dem sie entstehen, unlöslich sind. Die matte Aetzung, die Fluorwasserstoffsäure auf Glas hervorbringt, ist aber, da sie streifig und ungleichmässig ist, technisch nicht verwendbar. Die Verf. versuchten daher, ob sich nicht in einem Bad, wo sich Fluorwasserstoff im statu nascendi in Berührung mit Kieselsäure, Krystallglas oder Glas entwickelt, Fluorsilicium, Fluorblei und Fluorwassercalcium bilden werde. Um Fluorstoffsäure im statu nascendi zu erhalten, benutzten sie die Einwirkungen wässriger Lösungen von Salz- und Essigsäure auf Fluorverbindungen der Alkalimetalle. Sie fanden, dass man, wenn man z. B. zu 1000 Grm. Wasser 250 Grm. gutkrystallisirtes Fluorwasserstoff-Fluorkalium und 250 Grm. käufliche Salzsäure zusetzt, ein Bad erhält, in welchem Glas und Krystallglas rasch matt werden, dass aber diese Aetzung weder tief noch regelmässig genug ist, dass man vielmehr, um Fluorblei und Fluorcalcium in diesem Bade wenig oder nicht löslich zu machen, also tiefe, regelmässige Aetzungen zu erhalten, demselben ca. 140 Grm. schwefelsaures Kali zusetzen muss, das man auch durch schwefelsaures Ammoniak, oxalsaures Kali oder gewisse rasch Wasser aufnehmende Chloride, wie Zinkchlorid, ersetzen kann. Seit über einem Jahre verwenden die Fabriken Baccarat, St. Louis und Le Fort in Metz das angegebene Verfahren grösstentheils statt der bisherigen Methoden. (Auch O. Schür<sup>3)</sup> hat mit diesem Verfahren Versuche angestellt, die dem Zwecke auf das Vollkommenste entsprachen.)

1) Tessié du Mothay u. Maréchal, Compt. rend. LXII p. 301; Bullet. de la société chim. 1866 I p. 311; Dingl. Journ. CLXXXI p. 217; Polyt. Centralbl. 1866 p. 680; Chem. Centralbl. 1866 p. 752; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 106.

2) Jahresbericht 1859 p. 292, 294; 1860 p. 295; 1862 p. 359; 1864 p. 311.

3) O. Schür, Praxis der Hohlglasfabrikation 1866 p. 82.

Ueber die Fabrikation von Glastafeln mit unvergbaren Krystallisationen (sogenannten Eisblumen) macht Böttger<sup>1)</sup> nachstehende Mittheilung. Dieses neuerdings bekannt wordene und bereits auf mehreren Glashütten, unter andern in der Fabrik von Schell in Offenburg (Baden) in Ausführung gebrachte Verfahren besteht in Folgendem: Gewöhnliche Glasscheiben übersiebt man mittelst eines feinen Haarsiebes mit einer äusserst dünnen Schicht des leichtflüssigen Emailpulvers, und bringt sie dann auf einer starken Eisenplatte, deren Temperatur auf ca. — 80 C. erniedrigt ist, in einen mit Wasserdämpfen gesättigten Raum. Es condensiren sich hier die Wasserdämpfe auf den Scheiben und bilden beim Gefrieren die bekannten Eisblumen; zugleich wird dabei durch das Krystallisiren das Emailpulver mechanisch mit fortgerissen und nimmt so ebenfalls die Gestalt der Eisblumen mit an. Die Scheiben werden schliesslich in eine glühende Muffel gebracht und das Email eingebrannt. Selbstend kann man mehr oder weniger durchsichtiges oder gefärbtes Email dazu verwenden und auf diese Weise eine ganze Reihe von Variationen erzielen.

Carey Lea<sup>2)</sup> behauptet gefunden zu haben, dass die Glasversilberung (nur eine Silbernitratlösung) gleichmässiger und schöner unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes erfolge, als im gewöhnlichen Tageslichte.

Salvétat<sup>3)</sup> berichtet über die Platinspiegel aus der Fabrik von Creswell & Tavernier in Paris, die gegenwärtig das Dode'sche Patent<sup>4)</sup> besitzt. Wir theilen den Bericht im Auszuge mit. Betrachtet man das Verfahren zum Platiniren in Bezug auf Leichtigkeit der Ausführung, so lässt sich unschwer nachweisen, dass das Platinir-Verfahren zur Metallisirung von Glasflächen aufs Trefflichste geeignet ist. Das hierzu erforderliche Präparat ist leicht darzustellen. Trockenes Platinchlorid bildet mit Lavendelöl eine gelöstes Platin enthaltende Flüssigkeit, welche ganz dieselben Eigenschaften besitzt, wie die das Platinanzgold gebende, nach dem patentirten Verfahren der Gebrüder Perrottre dargestellte Flüssigkeit zum Vergolden des Porcellans<sup>5)</sup>. Das mit Platinchlorid behandelte Lavendelöl hinterlässt beim Ver-

1) Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1864 — 65 p. 24.

2) Carey Lea, Dingl. Journ. CLXXXII p. 24; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1559.

3) Salvétat, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 526; Dingl. Journ. CLXXX p. 39; Polyt. Centralbl. 1866 p. 730; Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 47; Polyt. Notizbl. 1866 p. 240.

4) Jahresbericht 1865 p. 429.

5) Jahresbericht 1861 p. 334.

Wagner, Jahresber. XII.



dunsten eine gleichmässig dicke, von Blasen und ausgelaufenen Rändern freie, glänzende Schicht von Metall, welche sogleich spiegelt und dem Glase fest anhaftet, wenn die Temperatur beim Einbrennen hoch genug und ein passender Fluss angewendet worden war. Wenn nun das Präparat von Feuchtigkeit, Staub und allen fremdartigen Körpern ganz frei ist, so lässt sich die Schicht gleichmässig auf dem Glase ausbreiten und hinterlässt dann nach dem Einbrennen nur einen glänzenden Ueberzug von metallischem Platin. Die Zersetzung des platinhaltigen Harzes und seine Verkohlung geht ohne Schmelzung, ohne Kochen, ohne Blasenwerfen vor sich, und da das von der Asche gebildete schwammige Skelett von der Glasfläche sich nicht löst, so befestigt es sich bei der Temperatur des Einbrennens auf derselben und verwandelt sich in einen vollkommenen, spiegelnden Platinüberzug. Eine eigenthümliche Eigenschaft der auf diese Weise metallisirten Spiegel wird gewiss von den Erfindern ausgebeutet werden. Die platinirten Glasflächen bilden nämlich bei auffallendem Lichte Spiegel und sind bei durchfallendem Tageslichte transparent. Als Ornamente und Dekorirungen verwendet, setzen sie jede in einem dunklen Hinterzimmer befindliche Person in den Stand, Alles zu sehen, Alles zu beobachten, ohne selbst gesehen zu werden. Der Verf. hebt diese Eigenschaft besonders hervor, da sie dem verplatinirten Glase neue Absatzquellen eröffnen wird. Der Berichterstatter besuchte die Hütte zu Vailly-sur-Aisne, wo die Produkte der Herren Creswell und Tavernier angefertigt werden. Die Fabrikation umfasst folgende besondere Operationen: das Schleifen und Poliren des einfachen und Doppelglases auf nur einer seiner Flächen; die Darstellung des Platinpräparates; das Auftragen des platinhaltigen Harzes und zuletzt das Einbrennen der Platinirung. In Folge einer vortrefflichen Einrichtung und einer guten Arbeitsvertheilung findet ein sehr regelmässiger, rascher und verhältnissmässig wenig Kosten verursachender Betrieb statt. Ausser ihren gewöhnlichen Produkten werden die Erfinder demnächst auch Mousselineglas mit matten und glänzenden Zeichnungen, wie gemalte Spiegel mit eingebrannten Farben, in den Handel bringen; ein einziges Feuer genügt zum Einbrennen der Malerei und der Platinirung, somit zur Umwandlung der Glasplatte in einen dekorirten Spiegel.

Das beim Platiniren des Spiegelglases angewendete Verfahren ist folgendes: Das Scheiben- oder Spiegelglas wird in gewöhnlicher Weise vorbereitet: es wird geschliffen, polirt und sorgfältig gereinigt. In der Fabrik befinden sich zu diesem Zwecke zehn mechanische Schleif- und Polirbänke. Nach dem Reinigen kommt das Glas in die Platinirwerkstatt. Das zur Metallisirung dienende Präparat wird mit dem Pinsel aufgetragen. Die vertikal gestellte Platte erhält nämlich mit

dem Pinsel eine dünne Schicht der Flüssigkeit, welche zuerst von unten nach oben, dann von links nach rechts, hierauf wieder von unten nach oben und zuletzt von rechts nach links verrieben wird; auf diese Weise bekommt der ölige Ueberzug eine gleichmässige Stärke, und da derselbe eine bedeutende Menge ätherisches Lavendelöl enthält, so breitet er sich auf der Platte von selbst aus und trocknet langsam ein, ohne Ausläufer zu bilden. Die grösste Sorgfalt muss der Platinirer auf die möglichste Vermeidung von allem Staube und jeder Spur von Feuchtigkeit verwenden. Die letztere würde Einlaufen, Runzeln und Reissen des Platinüberzuges verursachen, der Staub aber die Gleichmässigkeit und Gleichmässigkeit desselben gefährden; denn bekanntlich zieht jedes Staubkörnchen die Flüssigkeit concentrisch an sich, so dass die benachbarten Theile der Fläche blossgelegt werden. Die Darstellung einer vorzüglichen Platinirungsflüssigkeit erfordert nur die grösste Sauberkeit. Man nimmt 100 Grm. ganz dünnes Platinblech, wäscht es sorgfältig ab, um das vom Auswalzen herrührende Fett zu entfernen; dann löst man es in 1400 Grm. Königswasser (welches durch Vermischen von 1000 Grm. reiner Salzsäure mit 400 Grm. Salpetersäure dargestellt worden) unter Erhitzen im Sandbade, und dampft vorsichtig zur Trockne ein, wobei die Zersetzung des Platinchlorids sorgfältig vermieden werden muss. Das trockene Platinsalz wird in einem Porcellan- oder Glasmörser zerrieben und auf eine gläserne Reibeplatte gebracht, worauf man ihm rectificirtes Lavendelöl allmählig und in kleinen Portionen zusetzt. Die Reaktion geht auf der Reibeplatte selbst vor sich; ein zu rasches Zugiessen des Lavendelöls muss vermieden werden, indem sich sonst das Gemisch zu sehr erhitzen und dadurch eine Zersetzung erleiden würde. Hat man auf diese Weise ungefähr 1400 Grm. Lavendelöl zugesetzt, so bringt man das Gemisch in eine Porcellanschale und lässt es in derselben acht Tage ganz ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit decantirt man die Flüssigkeit, filtrirt sie, lässt sie noch sechs Tage stehen und decantirt nochmals; sie muss dann an der Baumé'schen Säurewage 5° zeigen. Zur Darstellung des Flusses für die oben angegebene Platinmenge nimmt man 25 Grm. Bleiglätte und 25 Grm. borsaures Bleioxyd und reibt diese Substanzen mit 8 bis 10 Grm. Lavendelöl zur äussersten Feinheit, worauf man diesen Fluss mit der platinhaltigen Flüssigkeit aufs Innigste vermischt. Dann verwendet man letztere auf die angegebene Weise, indem man Staub und Feuchtigkeit stets aufs Sorgfältigste vermeidet. Ist das zu platinirende Glas mit der Platinirflüssigkeit überzogen und hinlänglich getrocknet, so wird es in die Muffeln gebracht. Diese sind aus Gusseisenplatten mit ineinandergreifenden Falzen hergestellt. Der Feuerraum ist im hinteren Theile *des Ofens*, so dass die vorn befindliche Einsetzthür vollständig frei





\_\_\_\_\_



## B. *Keramik.*

R. Cochran<sup>1)</sup> construirte eine Maschine zum Ausschneiden und Formen des Thonteiges für Geschirre. R. Schmidt<sup>2)</sup> beschrieb die Abschneidevorrichtung der Hertel'schen Ziegelmachine. Wir verweisen in beiden Fällen auf die mit guten Abbildungen versehenen Originalabhandlungen.

L. Jäger<sup>3)</sup> construirte eine Handziegelpresse. L. Schmelzer<sup>4)</sup> empfiehlt die Braunkohlenasche als Zusatz zum Ziegelthon für Mauersteine.

E. Ziegler<sup>5)</sup> (in Heilbronn) lieferte eine eingehende und sehr beachtenswerthe Schilderung der Fabrikation des Steinzeuges in England.

H. Laubmann<sup>6)</sup> liess sich eine verbesserte Construction von Brennöfen für irdene Waaren (für Bayern) patentiren. Dieselbe besteht in Folgendem: a) in dem Aneinandersetzen zweier Brennkammern, welche durch mehrere regulirbare Spalten in der Scheidewand in beliebige Verbindung gesetzt werden können, sowol unter einander als mit dem darüberstehenden Werksraume zum Trocknen der grünen Thonwaaren. Im ersteren Fall kann die Wärme der in Abkühlung stehenden Brennkammer auf die zweckmässigste Weise zum Vorwärmen der rohen Waare in der benachbarten Brennkammer benutzt werden oder, wenn der Geschäftsbetrieb gerade beide Brenn-

1) R. Cochran, Génie industriel, 1865 Dec. p. 321; Dingl. Journ. CLXXIX p. 281.

2) Dingl. Journ. CLXXXI p. 103.

3) L. Jäger, Monatsschrift des Gewerbevereins zu Köln 1865 Juli p. 209; Polyt. Centralbl. 1866 p. 370.

4) L. Schmelzer, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1866 p. 143; Polyt. Centralbl. 1866 p. 584.

5) E. Ziegler, Württemberg. Gewerbebl. 1866 No. 19 u. 20 p. 178 u. 187; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 420.

6) H. Laubmann, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 96.



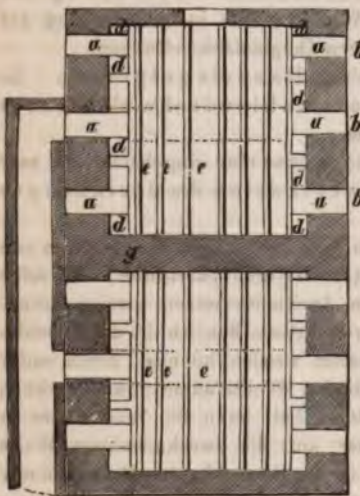
kammern zugleich mit Waare besetzt hat, lassen sich die Verbrenn-  
produkte des einen im Feuer stehenden Ofens noch zum Vorwärt-

Fig. 26.



ren aufgesetzt werden, angelegten Feuerabzugskanäle am Rand  
Brennkammer so tief als in deren Mitte sind. Jedesmal bring-

Fig. 27.



schaftlichen Kamin, so wird in einem mässig grossen Gebäud-  
einem kleinen Platze der besonders in grossen Städten vorth-  
Fabrikbetrieb von Bausteinen und gemeiner irdener Waare mit  
hältnissmässig geringen Baukosten ermöglicht und dadurch,  
jedes Ofenpaar unabhängig von einander betrieben werden kann  
Geschäftsbetrieb erleichtert. Zur Erklärung dient die Zeich-  
welche einen Brennofen dieser Konstruktion im Grundriss (Fig.  
im senkrechten Längendurchschnitt (Fig. 27) und im Querdurch-  
(Fig. 28) darstellt. *aa* sind die Feuerstätten in den beiden

der Waare im benachb-  
Brennraum ausnützen,  
sie in den Kamin entwei-  
b) strömen die Verbrenn-  
produkte, bevor sie in  
Kamin eintreten, durch  
fache Spalten im Bode-  
Brennkammer, aus ders-  
wobei die zwischen den M-  
bänken, auf welche die  
mehr als eine Feuerstelle auf  
gegenüberliegenden Seiten  
und zwar am Rande der I-  
kammer. Diese oben be-  
nete verbesserte Konstrukti-  
anwendbar, mag Holz,  
Braunkohle, Steinkohle,  
oder ein Gemenge aus meh-  
dieser Brennmaterialien ge-  
werden. Die Roste könne  
horizontale oder geneigte La-  
ben, blos aus Stäben, aus-  
ten oder aus beiden zugleich  
bildet sein. Alles dieses  
nicht maassgebend auf, e-  
wenig die Lage des Ka-  
dessen Vorhandensein üb-  
stets nothwendig bleibt.  
man 2, 3 oder mehrere se-  
Doppelöfen um einen ge-

wölbwiderlagerseiten, *bb* die Schüröffnungen, *cc* die Aschenfalle, *dd* Feuerbrücken, durch welche das Feuer an die Thonwaaren strömt,

Fig. 28.



*cc* Mauerbänke, auf welchen die irdenen Waaren stehen, mit der Verbesserung *sub b*, *gg* die Zwischenmauer, welche beide Brennkammern trennt, *hh* regulirbare Oeffnungen mit der Verbesserung *sub a*.

G. Lunge<sup>1)</sup> schildert die Verarbeitung des feuerfesten Thones zu Stourbridge in folgender Weise: Das Lager von feuerfestem Thon, welches sich bei Stourbridge in der englischen Grafschaft Worcestershire (dicht an der Grenze von Staffordshire, ca.  $2\frac{1}{2}$  geographische Meilen westlich von Birmingham) befindet, und welches mit dem zu Garnik in Schottland die besten bekannten feuerfesten Fabrikate liefert, hat eine Ausdehnung von etwa 2 engl. Meilen in der Länge und streicht in schiefer Richtung aus einer nicht genau bekannten Tiefe bis an die Erdoberfläche, wo es früher zu Tag ausging. An dieser Stelle ist es aber schon ganz abgebaut und die Schächte, welche zu ihm führen, gehen jetzt schon 80—120 Yards (à 3 engl. Fuss) tief herab, indem sie die Kohlenformation 16 Yards über dem Thone durchbrechen. In der That wird aus denselben Schächten auch Kohle gefördert, aber natürlich nicht zu gleicher Zeit mit dem Thone darauf gebaut. Ueber der Steinkohle liegt dann an der Erdoberfläche der rothe Sandstein, welcher hier die herrschende Formation ist. Wie überall in jener Gegend, durchsetzen Gänge von Eisenstein alle diese Schichten und sind, wo sie in den Thon eindringen, sehr nachtheilig für dessen Qualität. Das Thonlager selbst hat eine durchschnittliche Mächtigkeit von 5 Fuss, welche jedoch stellenweise bis auf 3 Fuss sinkt. Die Qualität der verschiedenen Schichten ist sehr ungleich und namentlich in der Mitte besser als da, wo der Thon mit dem Hangenden und Liegenden in Berührung kommt; immerhin ist sie aber auch da noch gut, um feuerfeste Ziegel her-

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXIX p. 303; Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 89; Polyt. Centralbl. 1866 p. 453; Chem. Centralbl. 1866 p. 170; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 153.



zustellen, wie sie von keinen anderen bis jetzt fabricirten übertroffen und kaum von den Garakirkern erreicht werden. Das Feld, unter welchem sich der Thon befindet, ist im Besitz von 12 verschiedenen Fabrikanten (vor 2 Jahren gab es deren nur 3), welche aber sehr ungleiche Parzellen davon haben. Die von dem Verf. besuchte Fabrik von F. T. Rufford ist eine der grössten, eben in Folge des grossen Areals, auf welchem sich ihre Gruben befinden. Die Gewinnung des Thones geht in ganz bergmännischer Weise vor sich, genau wie die von Kohle und Eisenstein in jener Gegend, und fiel es nur auf, dass auf allen Gruben des Besitzers ausschliesslich Hanfseile, keine Drahtseile, zur Förderung benutzt werden, trotz der Lage in dem grössten Eisendistricte der Welt. Schon in der Grube wird der Thon in drei verschiedene Qualitäten sortirt: 1) die beste, für Glashäfen und Hohöfen-Kernschichten bestimmte; 2) für Schmelztiegel zum Schmelzen von Messing und Zinn (für feinere Waaren); 3) für feuerfeste Ziegel und Formsteine aller Art. Die ersten beiden Nummern werden bei der Verarbeitung mit schon gebranntem Thon gemischt, die dritte nicht, und zu ihr kommen auch die Abfälle der beiden ersten Sorten. Ausserdem wird in allen drei Qualitäten noch zwischen streng und mild, d. h. harter und weicher Abart, unterschieden; beide werden getrennt gehalten und nach Erforderniss untermischt. Die ersten beiden Qualitäten werden, so wie sie zu Tage gefördert sind, noch einmal sortirt; Weber zerschlagen die Stücke mit dem Hammer und sondern jeden mit Aederchen von Eisenstein und anderen Verunreinigungen durchzogenen Theil aus. Die so verworfenen Stücke kommen zur dritten Sorte und gehen alle mit in die Ziegel ein. Die für gut befundenen Stücke werden vor dem Mahlen ganz zerschlagen und einer letzten, sehr sorgfältigen Sortirung unterworfen. Der vollständig ausgelesene und gereinigte Thon der ersten Qualität wird in ringsum geschlossenem Schuppen aufbewahrt, um ihn vor dem Regen zu schützen; die anderen Sorten werden im Freien gelagert. Alle diese Vorsichtsmaassregeln sind durchaus nöthig, um die für Glashäfen u. dgl. erforderliche ausgezeichnete Qualität zu erreichen. — Von dem für Glashäfen, Schmelztiegel u. s. w. einzumischenden gebrannten Thon werden die rohen Stücke in einem gewöhnlichen Brennofen gar gebrannt und dann grob gemahlen.

Zur Verarbeitung wird der Thon nicht eingesumpft oder geknetet, sondern nur durch Besprengen mit Wasser angefeuchtet und nur die beiden ersten Sorten nur so weit, dass sie sich eben formen lassen, die dritte etwas mehr, so dass sie sich zu zähen Klumpen ballen lassen. Vorher wird der Thon aber gemahlen, und zwar sind, um jede Verunreinigung zu verhüten, zwei verschiedene Mühlen vorhanden, auf denen einer ausschliesslich die beiden besseren Sorten, auf der andern

der Ausschuss gemahlen wird. Die Mühlen sind Kollergänge, sowol Bodenplatte als Läufer von Stein, mit dicken, gusseisernen Ringen eingefasst. Vor dem Mahlen wird der Thon (Nr. I und II) mit Wasser besprengt, so dass er eben feucht wird; dann geht er einige Zeit in dem Kollergange herum. Die Streichmesser desselben schaffen ihn dann auf einen breiten, endlosen, rotirenden Riemen mit hölzernen Querstegen (um das Zurückfallen des Thones zu verhüten); dieser transportirt ihn etwas höher hinauf in einen Schütteltrichter (Mühlrumpf), aus welchem er auf ein Rättersieb fällt: was nicht durch das Sieb geht und am untern Ende desselben abläuft, wird durch ein anderes endloses Band von der Einrichtung des eben beschriebenen wieder den Mühlsteinen zugeführt. Was durch das Sieb gegangen ist, wird noch einmal von der Hand gesiebt, um etwa zufällig hineingefallene gröbere Stückchen zu entfernen, eine Operation, welche natürlich sehr schnell von statten geht, da nur sehr wenig auf diesen Handsieben zurückbleibt. Die Mühle für die Sorte Nr. III hat ganz dieselben Einrichtungen, ausserdem aber eine Art Knetapparat. Dieser besteht aus einem flachen, kreisförmigen Trog von 10 Fuss Durchmesser, an dessen einer Seite der gesiebte Thon continuirlich einfällt, während zugleich ein dünner Wasserstrahl auf ihn fällt. Im Mittelpunkt des Troges rotirt eine senkrechte Welle mit vier horizontalen Armen von ungleicher Länge, an welchen krumme, sichelförmige Stahlmesser sitzen; diese Messer stehen im rechten Winkel zu den vier Armen, aber in derselben Horizontalebene. Einer der Arme reicht bis fast an die Peripherie, der zweite, dritte und vierte nehmen jeder immer an Länge gegen den vorhergehenden ab. Die an ihnen sitzenden Messer wirken also in schraubenförmiger Weise und schaffen den Thon, indem sie ihn mit dem Wasser durcharbeiten, zugleich in die Mitte des Troges, welche durchlöchert ist. Hier sinkt die zähe Masse langsam herab und kommt unten fertig zum Formen an, ohne, wie schon erwähnt, weiter mit vorher gebranntem Thon gemischt zu werden. Die Sorten I und II müssen natürlich, wenn sie von der Mühle kommen, auch noch mit Wasser so weit gemischt werden, dass sie plastisch werden; die Durcharbeitung geschieht hier von Menschen durch Treten mit den nackten Füßen. Maschinenarbeit wird hier sowol als beim Formen absichtlich vermieden, weil die Masse dadurch zu dicht wird und dann im Feuer, beim Entweichen der Wasserdämpfe, dem Reissen ausgesetzt ist; beim Formen kommt noch hinzu, dass Maschinenarbeit nur bei einem ausserordentlich umfangreichen Umsatz mit der hier so einfachen Handarbeit concurriren kann, ein Absatz, wie er für feuerfeste Steine doch nicht vorhanden ist. Jedenfalls steht die Thatsache fest, dass keine der Fabriken in Stourbridge zum Kneten oder Formen Maschinenarbeit gebraucht, obwol sie bei dem sehr ge-



ringen Preise der Kohlen sehr gern dazu greifen würden, wenn es thunlich wäre.

Das Formen der Ziegel geschieht von Weibern, welche täglich 1000 bis 1200 Stück (in Accordarbeit) fertigen; natürlich weniger von grösseren Formstücken, Gewölbsteinen u. dgl. Nach dem Formen werden die Gegenstände hochkantig auf die Sohle des Formraumes gelegt, welcher durch einige darunter hergehende Feuerzüge sehr mässig erwärmt ist. Nach 1 bis 2 Tagen können sie schon in grösseren Haufen aufgesetzt werden, um dann noch einige Tage länger zu trocknen, ehe sie in die Brennöfen kommen. Von Brennöfen hat die oben genannte Fabrik 14 Stück von kreisrunder Form und einige eckige; sie sind fast alle backofenartig, d. h. die Flamme streicht nicht direct durch die zu brennenden Gegenstände, sondern ist überall durch dünne Mauern von ihnen getrennt. Bei den kreisrunden Oefen liegen 8 bis 10 Feueröffnungen um den Ofen herum, mit sehr steil geneigten Rosten und ohne Feuerthür, indem die Schüröffnung durch kalte Kohlen verschlossen gehalten wird. Zwei Reihen von breitem und starkem Bandeisen umspannen den Ofen; sie werden durch einen des Eisenbahnwagenkuppelungen ähnlichen Schraubenverschluss angezogen. Die Flamme der verschiedenen Feuerungen geht erst unter die Ofensohle, dann in einem ringförmigen Raum in die Höhe, welcher Raum durch eine mit der Aussenmauer concentrische Mauer von 9 Zoll Stärke von dem Innern des Ofens abgesondert wird und dann bei den Oefen älterer Einrichtungen durch eine Oeffnung in der den Ofen oben schliessenden Kuppel ins Freie; bei den neuerdings errichteten Oefen muss die Flamme noch durch einen senkrechten Canal im Centrum des Ofens gehen. Die Gestalt der Oefen gleicht somit zwei Bienenkörben, von denen der grössere über den kleineren gestülpt ist; der kleinere innere Schacht ist oben geschlossen und hat an der Seite eine Eingangsthr; der grössere äussere hat unten die Feuerungslöcher und oben das Rauchloch. Die Dimensionen der Oefen sind der Art, dass sie, mit gewöhnlichen Ziegeln besetzt, davon 20,000 Stück fassen; sie darüber hinaus zu vergrössern, hat sich nicht praktisch bewiesen, wahrscheinlich weil die nöthige Hitze dann nicht mehr zu erreichen ist. Nach der Beschickung und Zusetzung des Ofens wird er langsam angefeuert und das Feuer allmähig bis zu dem höchsten erreichbaren Hitzegrade gesteigert; nach acht Tagen wird damit aufgehört. Dann bedarf der Ofen natürlich wieder langer Zeit zur Abkühlung, ehe man ihn öffnen kann; im Ganzen rechnet man darauf, alle drei Wochen einen Brand zu machen. — Für besondere Zwecke sind noch einige viereckige Oefen von oblonger Form vorhanden, welche mit einem *Tonnengewölbe* überspannt sind und durch starke Ankersäulen *zusammengehalten* werden; ihre Feuerungen sind an beiden Längsseiten.

In einem solchen Ofen werden z. B. die Badewannen gebrannt, von denen nur alle vier Wochen ein Brand fertig wird. In dieser Fabrik wird eine eigene Art von Ziegeln, Platten u. dgl. gefertigt, welche an einer Seite glasirt sind. Die Glasur ist ein wirkliches Porcellan; es wird dazu die gewöhnliche Masse einer Porcellanfabrik angekauft und verwendet. Die dafür bestimmten Ziegel werden erst in dem gewöhnlichen Ofen ganz leicht gebrannt (es sind gar keine Oefen mit mehreren Etagen vorhanden); dann wird der Ofen geöffnet, jeder Ziegel an einer Seite mit der Porcellanmasse überpinselt, der Ofen wieder geschlossen und fertig gebrannt. Die Glasur brennt sich so fest in den Stein ein, dass sie ganz untrennbar von ihm wird. Auch die Badewannen werden in dieser Weise inwendig glasirt; natürlich erfordert ihre Anfertigung, Formung, Trocknung, Transport und Brennen die grösste Vorsicht, um sie vor dem Reissen zu bewahren; einmal fertig, sind sie aber sehr dauerhaft und haben vor emailirten gusseisernen Badewannen den Vorzug, dass ihr Email niemals rauh wird oder abspringt. Bei ihnen sowol, als bei den glasirten Ziegeln ist die Porcellan-Glasur der unterliegenden Thonmasse vollkommen incorporirt und mechanisch gar nicht mehr davon zu trennen; ein Reissen derselben kommt nie vor. Die Schmelztiegel, welche, wie erwähnt, aus der zweiten Sorte Thon gemacht werden, kommen gar nicht zum Brennen, sondern werden ungebrannt, getrocknet (*green*) in den Handel gebracht. Die für sie bestimmte, mit etwas gebranntem Thon gemischte Masse wird, schon angemacht, in solchen Klumpen abgewogen, wie sie für Tiegel von jedem bestimmten Inhalte erforderlich sind. Diese Klumpen werden dann auf konischen Holzblöcken geformt, welche dem Innern des Tiegels entsprechend gearbeitet sind und auf einem Stock drehbar in einem Loch einer Bank stecken; der Former sitzt rittlings auf dieser Bank und arbeitet den Thonklumpen mit den Händen von dem (nach oben gerichteten) Boden der Form an den Seitenwänden entlang herunter, indem er ihn durch die Bewegung der Hände selbst in regelmässige Drehung versetzt; sein einziges Hilfsmittel zum Fertigmachen der Waare ist ein Bretchen, mit welchem er die Aussenwände des Tiegels glatt schlägt und von den Fingereindrücken befreit; dann wird nur noch mit einem Stäbchen die Ausgussnase eingedrückt und der Tiegel dem Trocknen an der Luft überlassen. Selbstverständlich müssen diese Schmelztiegel beim ersten Gebrauch vorsichtig angewärmt werden. — Zu grösseren und dickeren Platten wird der Thon in einen auf der Erde liegenden Rahmen mit den Füßen eingetreten und die Oberseite mit einem Streichlineale geglättet; dann wird der Rahmen abgehoben und die Platte bleibt auf dem Boden liegen, bis sie zur Transportfähigkeit ausgetrocknet ist. Noch grössere Blöcke von mehreren Kubikfuss Inhalt, theils würfel-



förmig, theils mit geneigten Seiten, wie sie für die Wände und Gewölbe von Glasöfen erforderlich sind, werden auf ähnliche Weise geformt und in einem besonderen Gebäude 12—18 Monate der Austrocknung überlassen; dann werden sie ungebrannt zum Aufbau des Glasofens verwendet. Um die ausgezeichnete Qualität der hier gefertigten Glashäfen zu erweisen, wird im Comptoir ein Stück des Hafens aufbewahrt, welcher mehr als zwei Jahre seinen Dienst im Glasofen verrichtet hatte. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass in der genannten Fabrik weit über 300 Leute beschäftigt sind und dass ihre Fabrikate, selbst die gewöhnlichen feuerfesten Ziegel, einerseits bis Valparaiso, andererseits bis nach Moskau versendet werden.

E. Ziegler<sup>1)</sup> hebt den Nutzen der Controluhren beim Ziegelei- und Töpfereibetrieb hervor. Ist irgendwo, sagt er, eine geeignete Leitung des Feuers auf das Produkt von grossem Einfluss, so ist dies bei der Thonwaarenfabrikation der Fall. Denn bei den meisten Waaren dieser Gattung wird der grössere Theil ihres Werthes erst durch das Brennen geschaffen, d. h. die Gewinnung und Beschaffung des Materials und die Umwandlung desselben durch Formen in Backsteine, Ziegel, Töpfe u. s. w. verursacht geringeren Aufwand als die nachherige Verwandlung der geformten erdigen Masse in gebrannte marktfähige Waare mittelst des Brennens und dann ist gerade dieser letzte Theil der Produktion in sofern der schwierigste, als dabei durch ungeschicktes und nachlässiges Verfahren die Waare so leicht ganz oder theilweise verdorben, wenigstens von geringerer Qualität werden kann. Dazu kann freilich auch ein schlechter Ofen oder unrichtiges Einsetzen beitragen. Im Allgemeinen aber kann behauptet werden, dass hierin weniger gefehlt wird, als beim Brennen selbst, und dass die meiste Waare während des Brandes zu Grunde geht. Es ist deswegen auch bekanntlich das Brennen vorzugsweise die Aufgabe des Meisters bei kleineren Anstalten, bei grösseren die eines erfahrenen Arbeiters, des sogenannten Brennmeisters. Allein ein Ziegelbrand z. B. dauert, je nach der Grösse des Ofens, unausgesetzt 3- bis 6mal 24 Stunden und mehr noch, vom Anzünden des Ofens an bis zur Gare, und es ist begreiflich, dass ein einziger Mann nicht im Stande ist, diese ganze Zeit über ohne Beihülfe das Geschäft des Schürens zu besorgen. Er muss von Zeit zu Zeit abgelöst werden und da geschieht es denn häufig, dass durch minder zuverlässige Gehülfen während ihres Dienstes, den man unrichtigerweise gewöhnlich Nachts in Anspruch nimmt, grosser Schaden angerichtet wird. Solcher kann auf ver-

1) E. Ziegler, *Württemberg. Gewerbebl.* 1866 No. 14 p. 132; *Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.* 1866 p. 374; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 826; *Polyt. Notizbl.* 1866 p. 168.

schiedene Weise entstehen: durch zu langsames, leichter noch durch zu heftiges Feuern, am allerübelsten aber wird die Sache, wenn das Schüren eine Zeit lang ganz ausgesetzt wird, der Brenner wegläuft oder einschläft und die bereits in Gluth befindliche Waare durch die einfallende kalte Luft rasch abgekühlt wird. Da geschieht dann, was man häufig an einem glühenden oder wenigstens stark erhitzten Topfe bemerken kann, der rasch vom Feuer genommen wird: die Waare zerspringt unter Krachen in kleine Stücke, welche gewöhnlich unter sich lose zusammenhängen, aber dem Stück natürlich alle Festigkeit und damit allen Werth benehmen. Der Ziegler oder Häfner sagt: die Waare sei „schetterig“ (klapperig) geworden. Auf diese Weise kann durch eine Versäumniss von wenigen Stunden ein Werth von mehreren hundert Gulden zu Grunde gehen und mancher Fachgenosse hat durch den Leichtsinne seiner Arbeiter in dieser Beziehung schon grossen Schaden erlitten. Es giebt zwar bekanntlich Thonarten, die ein rascheres Abkühlen ohne besonderen Schaden ertragen, allein sie sind sehr selten und auch unter solchen Umständen wird durch die angeführte Nachlässigkeit ein erhebliches Quantum Brennmaterial verschwendet, d. h. alles dasjenige, was erforderlich ist, um die Waare nach dem stattgefundenen Abkühlen wieder auf den Temperaturgrad zu erhitzen, den sie vorher hatte. Durch Aufstellung einer Controluhr hat nun jeder Besitzer eines derartigen Geschäfts ein Mittel an der Hand, sich von der regelmässigen Handhabung des Schürens namentlich auch während der Nachtzeit zu vergewissern. Er wird bald darauf kommen, wolcher seiner Arbeiter seinen Dienst nachlässig versieht, und kann mit Strafen oder Entlassung einschreiten. Die Einrichtung der Controluhren setzt der Verf. als bekannt voraus und findet diejenigen für gedachten Zweck am passendsten, bei welchen die Markirung durch sich verschiebende Pöstchen geschieht. Kann man die Uhr im eigenen Schlafzimmer aufhängen, so ist man in der Lage, sich ohne viele Mühe auch während der Nachtzeit von der Aufmerksamkeit des Arbeiters zu überzeugen, und führt man die Regel ein, dass derselbe nach jedesmaligem Schüren den Draht zieht, so findet man nicht nur etwa grössere Versäumnisse, sondern auch, ob in richtigem Tempo gefeuert wurde. (Uhrmacher Riedt in Heilbronn liefert solche Uhren zu billigem Preis und ist der Einsender zu etwaiger weiterer Belehrung in der Sache gern bereit.)

Ueber die Fabrikation der gepressten Kohlenziegel oder Briquettes<sup>1)</sup> sind folgende Mittheilungen<sup>2)</sup> gemacht worden.

1) Jahresbericht 1864 p. 760 u. 761.

2) Th. v. Negri, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 71; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 106.



Durch die ungeheuerere Ausdehnung, welche die Anlage industrieller Etablissement gewonnen, ist die Nachfrage nach Brennmaterial so gross geworden, dass man schon lange seine Zuflucht dazu genommen, auch solche Materialien zum Heizen zu benutzen, die in früheren Zeiten nur geringe Beachtung fanden. Man hat gelernt, diesen Stoffen, welche an und für sich nur schlechtes Brennmaterial sind, durch künstliche Behandlung diejenigen Eigenschaften zu geben, welche man von einem guten Feuerungsmaterial fordert. Vor allen sind es der Torf, die Braunkohle und das Steinkohlenklein, welche in den letzten Jahren Veranlassung zu technischer Verarbeitung gaben. Grossartige Anlagen sind besonders in England und Belgien entstanden, die aus Kohlenklein (Gruss) ein Produkt darstellen, was den besten Stückkohlen gleichkommt und dessen Verwendung von Tag zu Tag zunimmt. Leider können solche Fabriken keine allgemeine Verbreitung finden, da deren Anlagekosten zu gross und dieselben ausserdem nur auf bedeutende Produktion berechnet sind. Wie manche Grube ist nicht gezwungen, hauptsächlich auf Stückkohlen zu bauen, da ihre Entfernung von den Verkehrsstrassen die Verwerthung des Kohlenkleins unmöglich macht. Oft findet man daher ungeheure Massen Gruss, welche den Gruben lästig und von diesen gern unentgeltlich abgelassen werden, um durch deren Fortschaffung Terrain zu gewinnen. Bei Gruben, die sich in diesem Falle befinden, liesse sich die Kohlenziegelfabrikation mit bedeutendem Vortheil anwenden, sobald kein grosses Kapital zur Errichtung einer solchen Fabrik nöthig wäre. Selbst Gruben, die Absatz für Gruss finden, würden durch Verarbeiten desselben zu Kunstkohlen noch grossen Nutzen ziehen, denn, indem dieselben das Kohlenklein aushalten, wird der Rest einen höheren Verkaufspreis zulassen und ausserdem Material zu Kohlenziegeln gewonnen, die den Stückkohlen gleichkommen. In neuester Zeit nun sind in Belgien Versuche gemacht worden, deren glänzende Resultate es ermöglichen, die Kohlenziegelfabrikation jeder Grube zugänglich zu machen. Vom Ingenieur Th. v. Negri aus Aachen (Carlsgraben 48) wurde auf der Grube „Six-Bonniers“ zu Seraing bei Lüttich eine verbesserte Maschine aufgestellt, die allen Anforderungen genügt und auf der grossen montanistischen Ausstellung zu Cöln wegen ihrer „zweckmässigen und sinnreichen Konstruktion“ prämiert wurde. Die mit dieser Maschine dargestellten Ziegel haben eine runde Form von 14 Centim. und ein Gewicht von ca. 2 Pfd. Die runde Form wurde deshalb gegeben, weil die Erfahrung gelehrt, dass die vier-eckigen Kohlenziegel den Rost verstopfen, wodurch oftmaliges Schüren und dehalb grosser Durchfall von unverbrannten Stücken veranlasst wird. Auch das Gewicht von 2 Pfd. muss als sehr geeignet bezeichnet werden, indem man die runden Ziegel ganz auf den Rost bringt, wo-

hingegen man die anderen, die an Gewicht 12—18 Pfd. haben, zerschlagen muss und so wiederum Gruss erzeugt wird. — Die Maschine liefert pro Stunde 60 Ctr. Ziegel, wobei nur 5 Arbeiter und exel. Mischapparat eine Kraft von 3 Pferden nöthig. Raum nimmt die ganze Einrichtung sehr wenig in Anspruch und ist dieselbe im Vergleich mit allen jetzt bekannten ungleich billiger. Die Versuche, welche mit den runden Ziegeln (dargestellt aus unverwaschenem Gruss und 5 Proc. Theerasphalt) im Puddel- und Schweisssofen angestellt wurden, gaben dieselben Resultate, wie die besten Stückkohlen des Lütticher Bassins; ebenso günstige Erfolge wurden bei Kesselheizungen erzielt. Als Vortheile der von Th. v. Negri verbesserten Presse gegen die anderen Kohlenziegelmaschinen werden hervorgehoben: geringes Anlagekapital, kleines Arbeitspersonal, leichtes Aufstellen der Maschine, Ersparniss an Bindemittel (resultirend aus Grösse und Pressung der Kugel) und besseres Produkt.

Wiederhold<sup>1)</sup> ergeht sich in Betrachtungen über Herstellung einer bleifreien Glasur für Töpferwaaren und glaubt, eine solche Glasur liesse sich vielleicht durch ein aus kiesel-saurem Natron oder Kali und borsaurem Kalke bestehendes Glas herstellen. Die Glasur könnte wol einfach aus einer Wasserglaslösung, in welche der natürliche (südamerikanische) borsaure Kalk eingerührt würde, bereitet werden.

Unger<sup>2)</sup> (in Wien) untersuchte Ziegel aus der ägyptischen Ziegelpyramide von Dashur, deren Erbauung zwischen den Jahren 3400 und 3300 v. Chr. fällt. Diese, wie alle ägyptischen Ziegel, sind mit Zusatz von Wüstensand und Häckerling bereitet und enthalten ausser der Hauptmasse, dem Nilschlamm, Sämereien von Getreidearten und Ackerunkräutern, sowie Reste von Kunstprodukten.

Die bemerkenswerthesten feuerfesten Ziegel, sagt die Red. des *Pract. Mech. Journ.*<sup>3)</sup>, die wir je gesehen, sind die von Vigan & Co. in Duisburg (Westphalen), die in Deutschland viel verwendet werden, wo die äusserste Feuerfestigkeit verlangt wird. Von den 3 bis 4 Sorten, die geliefert werden, soll die feuerfesteste zum Theil aus einem aus Schweden importirten Material dargestellt werden, und diese Ziegel sind weniger hart und im Bruche rauher als die weniger feuerfesten. Sie sind auf der Maschine gemacht, schön viereckig, nicht ganz so schwer als die Stourbridge Maschinenziegel,

1) Wiederhold, Gewerbeblatt für Kurbessen 1866 p. 781; Dingl. Journ. CLXXXI p. 488; Polyt. Notizbl. 1866 p. 186.

2) Unger, Journal für prakt. Chemie XCVIII p. 380.

3) *Pract. Mechan. Journ.* 1866 p. 354; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 118.



aber weit schwerer schmelzbar. Sie sind den Quarzziegeln sehr ähnlich, die in Südwaies auf Eisen- und Kupferhütten verwendet werden, und obgleich nicht roth, doch wahrscheinlich in der Zusammensetzung nicht sehr verschieden von den Windsorziegeln, die bestehen aus

84,65 Proc.	Kieselsäure
13,10	" Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd
2,25	" Kalk und Magnesia
100,00	

Die Redaktion des Bayr. Kunst- und Gewerbeblattes<sup>1)</sup> bringt einen längeren Aufsatz über den Kalkziegelbau, speciell über die (im Jahre 1853 von Bernhardi in Eilenburg eingeführten) Kalkziegel, deren (nicht gebrannte) Masse, wie bekannt, aus gebranntem Kalk und Sand nebst Wasser besteht.

M. Bauernfeind<sup>2)</sup> stellte Versuche an über die Festigkeit der Münchener Maschinenziegel, deren Ergebnisse geeignet sind, die häufig ausgesprochene Meinung zu widerlegen, als seien die mit Maschinen hergestellten Backsteine minder brauchbar und haltbar als die Handziegel.

Gelegentlich seiner Arbeit über die Blasenbildung im Gussstahl (vergl. S. 56), wies H. Caron<sup>3)</sup> darauf hin, dass man aus Magnesia durch Druck leicht sehr feste, unschmelzbare Schmelztiegel erhalten könne, die vor den Kalktiegeln den unschätzbaren Vortheil haben, sich unverändert sehr lange aufbewahren zu lassen. Er habe seit drei Jahren in seinem Laboratorium solche Tiegel, die der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt waren und die bei allmählichem Erhitzen dem Feuer noch sehr gut widerstehen, ohne sich zusammenzuziehen oder ihre Form auf eine schädliche Weise zu verändern. Die Magnesia besitzt ebenso wie der Kalk die Eigenschaft, mit dem Eisenoxyd keine schmelzbaren Körper zu bilden, wodurch beide sich wesentlich von der Kieselsäure unterscheiden, die jetzt noch den vorherrschenden Bestandtheil der feuerfesten Tiegel und Ziegel bilden. Es wäre sehr zu wünschen, dass die Industrie die kieselsäurehaltigen feuerfesten Stoffe durch kalkige ersetze; namentlich für das Eisenhüttenwesen wäre dies sehr vortheilhaft. Leider ist die Magnesia jetzt noch zu theuer ( $3\frac{1}{2}$  Thlr. pro Ctr.), als dass man sie allein verwenden könnte. Auch Balard wies dann darauf hin, wie wichtig es für die Eisenindustrie sei, nach Caron's Vorschlag nicht bloß Tiegel, sondern auch Ziegel aus Magnesia anzufertigen. Die bekannte rasche Abnutzung der Herde

1) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 600—614.

2) M. Bauernfeind, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 194.

3) H. Caron, Compt. rend. LXII p. 296; Monit. scient. 1866 p. 184; Dingl. Journ. CLXXX p. 229; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 297; Polytechn. Centralbl. 1866 p. 686; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 94.

von Puddelöfen liegt jedenfalls darin, dass die Bestandtheile der Ziegel, aus denen diese bestehen (Kieselsäure, Thonerde), sich mit den Alkalien verbinden können, die Oxydation des Eisens durch den Sauerstoff der Luft veranlassen und ein Silicat geben, das zum Theil auf Kosten ihrer eigenen Substanz gebildet wird. Ziegel aus Magnesia würden wahrscheinlich weit länger halten und es würde dies eine der nützlichsten Verwendungen der aus Seewasser oder auf andere Weise gewonnenen Magnesia sein. H. Deville bemerkte, dass die nach Caron's Methode dargestellten Tiegel aus Kalk, Magnesia, Thonerde, reinem Graphit und selbst aus Russ seit Langem in seinem Laboratorium der *Ecole normale* in fortwährendem Gebrauch seien und wegen ihrer Feuerfestigkeit und werthvollen chemischen Eigenschaften die trefflichsten Dienste leisteten. Regnault endlich fügte noch hinzu, dass Thilorier schon vor 20 Jahren Magnesiatiegel dargestellt und zum Schmelzen von Platin verwendet habe. Gaudin<sup>1)</sup> empfiehlt zu gleichem Zwecke Tiegel aus einem Gemenge von Thonerde (aus Bauxit oder Kryolith) und Magnesia, die man mit dem Namen Spinelltiegel bezeichnen könnte.

Graphittiegel<sup>2)</sup> werden in der Fabrik von J. H. Gautier & Co.<sup>3)</sup> in Jersey (Nordamerika) jetzt auf die Weise dargestellt, dass der Graphitklumpen, aus dem der Tiegel geformt werden soll, in eine Gypsform geworfen wird, die auf einer sehr rasch rotirenden Scheibe steht. Hier wird er durch die Centrifugalkraft gegen die Wände der Form getrieben und erhält dann im Innern durch den verticalen Arm eines gebogenen Hebels, der an der Aussenseite entsprechend geformt ist, die gewünschte Form. Solche Tiegel eignen sich sehr gut für das Schmelzen von Stahl etc. bei Anthracitfeuer, bei Koksfeuer aber sind sie nicht dauerhaft.

J. Khern<sup>4)</sup> giebt eine Beschreibung der Fabrikation der Quarzziegel oder Dinasteine<sup>5)</sup>. Man verwendet möglichst reinen Quarz von dichtem, rein weissem und glashellem Ansehen mit dem eigenthümlichen Quarzglanz, und schliesst solchen, welcher Glimmer, Feldspath, Eisenadern etc. enthält, aus. Derselbe wird in einer Art Rumford'schen Kalkbrennofens während 10—12 Stunden bei 200—300 Ctr. Einsatz in helle Rothgluth gebracht, die noch glühenden Blöcke in Wasser geworfen, mit einer einfach construirten Sieb-

1) Gaudin, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 339.

2) Jahresbericht 1864 p. 357.

3) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 117.

4) J. Khern, Zeitschrift des österreich. Ingenieur- und Architektenvereins 1865 No. 12; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 213; Polyt. Centralbl. 1866 p. 164.

5) Jahresbericht 1862 p. 380 u. 703.



setzmaschine gewaschen und der Handscheidung unterworfen, w  
man die reinsten Stücke für die erste Ziegelsorte und noch eine zu  
für weniger feuerbeständige Ziegel aushält. Beim Brennen mü

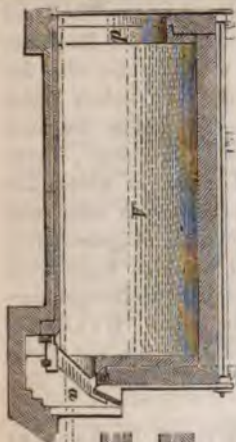


Fig. 29.



Fig. 30.

Fig. 31.



die Stücke so eingesetzt werden, dass  
Flamme gehörigen Durchzug findet,  
mentlich muss ein Quandelschacht  
größern Blöcken hergestellt werden.  
lassen sich Ziegelbrennöfen anwen  
Nach der Scheidung wird der Quarz  
telst eines Schwanzhammers oder

Pochwerkes zerkleint; ersterer liefer  
280 Pfd. Gewicht und von einem M  
bedient in 12 Stunden 1,5—1,6 K  
meter = 7800 Pfd. Quarzmehl, we  
durch ein Sieb mit 8—9 Maschen a  
Quadratcentim. geworfen worden.

telst Salzsäure kann bei unreinerem Q  
aus dem Mehl ein Eisengehalt aus  
gen werden. Als Bindemittel für

Quarz dient möglichst fester Thon,  
man an der Luft oder im geheizten  
mer trocknet und zerstampft, wobe

Stempel von 160—170 Pfd. Ge  
bei 0,316 Meter Hubhöhe 0,16 K  
meter Thonmehl in 12 Stunden li

Zweckmässig wird der Thon unter  
Stampfwerk nur vorbereitet, dann  
einer Kollermühle feingemahlen und d

ein Sieb mit bis 85 Maschen pro Qua  
centim. geschlagen. Schon gebrat

und von Schlacke befreite Ziegel we  
bis zur Korngröße des Quarzes zerk  
und zur Herstellung minderer Ziege

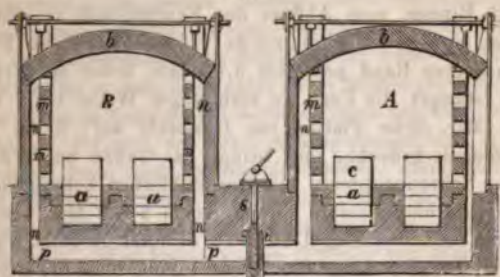
ten benutzt. Von den trocken  
bewahrten und mit hölzernen Schaufeln  
der Abfuhr weggenommenen Materialien s

man folgende Ziegelsorten her: Nr. 1  
14 bis 16 Vol. Quarz und 1 Vol. Th

Nr. 2 aus 14 bis 16 Vol. Quarzmehl z  
ter Sorte und 1 Vol. Thon oder 16  
Ziegelmehl und 1 Vol. Thon; Nr. 3 aus 8  
Ziegelmehl der 2. oder 3. Sorte und 1  
Thon, weniger feuerbeständig, als mechs

fest. Man verwendet zur jedesmaligen Verarbeitung 0,55 Kubikmeter Masse und thut dieselbe in eine horizontal liegende Mengtonne, in welcher sich eine mit etwa 20 schiefgestellten Blechschaufeln besetzte Welle

Fig. 32.



dreht. Während des Füllens und einer etwa 10—15maligen Umdrehung der Welle liegt die Tonne fest, nachher wird sie umgedreht, um ihren Inhalt durch die Eintrageöffnung in einen Trog zu entleeren. Das Gemenge wird auf den Holzfussboden ringförmig aufgestürzt, mitten hinein 0,06 Kubikmeter Wasser gegossen und das Mehl nach und nach so ins Wasser geworfen, dass dasselbe durch ersteres aufgesogen wird. Hierauf tritt man die immer teigartiger werdende Masse mit den Füßen flach auseinander, wendet sie und wirft sie auf einen Haufen, wobei immer der richtige Feuchtigkeitsgrad innegehalten werden und die Masse sich gerade noch in der Hand ballen lassen muss. 1 Arbeiter kann in 12 Stunden 4—5 Haufen von 0,55 Kubikmeter aus geringer Entfernung zuführen und abmachen, während beim Mengen 2 Mann in der Trommel während 1 Stunde leicht den Tagesbedarf von 1, auch 2 Abmachern mischen.

Zum Formen stampft man die Masse entweder in Formen aus Eisenblech oder aus starkem Gusseisen und setzt sie mittelst einer geeigneten Presse einem starken Druck aus. Ersteres Verfahren der Handziegelerzeugung für die 2. und 3. Sorte besteht darin, dass man auf einem 0,8 Mtr. breiten und hohen Tisch aus 1 Decimeter starken Bohlen, welcher nebst dem Platz für das Arbeiten Raum für das Material für 50—100 Stück Ziegel bietet, die aus 0,004 Mtr. starkem Blech hergestellte, mit Handhabe und losem Blechboden versehene Form aufstellt, mittelst eines Stössels Lagen von 0,020 bis 0,026 Mtr. Dicke einstampft, dabei immer die vorhergehende Lage aufkratzt, die überflüssige Masse dann von der Form wegstreicht, die Oberfläche mit einem Spatel glättet und mit reinem, sehr feinem Quarmehl bestreut. Man stürzt die nach oben sich um 0,002 Mtr.



erweiternde Form auf ein besonderes Bret um, putzt den Stein über und bringt ihn auf dem Bret ins Trockengestell.

Die gusseisernen Pressziegelformen für die Ziegel erster Sorte sind an den Innenseiten und den Stössen abgehobelt, äusserlich mit 2 heiss aufgetriebenen Ringen und mit Handhaben und in den oberen Rändern mit Rinnen zum Abfluss der Feuchtigkeit versehen. Den Boden bildet eine genau einpassende 0,026 Mtr. dicke Eisenplatte und auf den oberen Rand passt ein 0,03 Mtr. hoher eiserner Aufsatzring. Man stampft die Form in vorhinniger Weise voll, legt dann zwei 0,026 Mtr. dicke Platten von Gussstahl auf, deren jede eine Hälfte des Ziegels bedeckt, und bringt das Ganze unter die Presse. Dies ist eine Schraubenpresse mit gussstählernen Schrauben, welche man abwechselnd niedertreibt. Nach jedem 2—3 Mal wiederholtem Anziehen lässt man den Ziegel 12—15 Minuten in Ruhe, so dass er im Ganzen  $\frac{3}{4}$  Stunden unter der Presse bleibt, hebt die Form wieder auf den Tisch, nimmt den Absatzring ab, entfernt das überflüssige Material, stürzt den Ziegel auf ein besandetes Bret um, putzt und stellt ihn zur Trocknung hin. Die Blechformen besitzen genau die für den Ziegel verlangte Gestalt (Gewölbe-, Keil- und Façonziegel), dagegen weichen die gusseisernen Formen nicht wesentlich von der parallelepipedischen Gestalt ab, damit nicht durch einseitigen Druck ihre Festigkeit beeinträchtigt wird. Nach 24—30 stündigem Trocknen stellt man die Ziegel auf die hohe Kante und bringt sie nach 4—6 Tagen in den Ziegelbrennofen A (Fig. 29, 30 u. 31). a Treppenroste von 0,63 Mtr. Breite mit 8 Treppen für Braunkohlenfeuerung. b Gewölbe. c Schornstein von 0,56 Mtr. Breite und 0,88 Mtr. Höhe. d Einsatzthür. Während 12—14 Stunden stellt ein Mann 2300 bis 2500 Stück Ziegel von 0,004 Centim. gitterartig auf, schliesst die Eintrage Thür bis auf ein 0,3 Mtr. hohes Loch, wobei jedoch in Augenhöhe ein Schauloch gelassen wird, schliesst die Schornsteinklappe, feuert auf dem Roste schwach, mauert nach 36—48 Stunden die Eintrageöffnung ganz zu, öffnet die Essenklappe allmählig, so dass sie nach 18—24 Stunden ihre höchste Stellung hat, steigert die Hitze immer mehr, bis nach 65—70 Stunden das letzte Ziegelgitter Weissglühhitze erreicht hat, stellt dann den Brand ab, indem man das Feuer vom Rost thut, die Schornsteinklappe ganz schliesst, den Rost mit Sand beschüttet, alle Risse im Mauerwerk, so wie das Schauloch verschliesst und den Ofen 24 Stunden sich selbst überlässt, worauf man ihn erst wenig, dann ganz aufbricht und nach 36—48 Stunden zum Austragen schreitet, welches gegen 12 Stunden dauert. Jeder Brand erfordert 224 Ctr. Feingries und 112 Ctr. Mittelgries von Braunkohlenklein, welcher letztere nur in den beiden letzten Tagen zur Erzielung der höchsten Hitze angewandt wird. Während des Brandes bedienen

2 Mann den Ofen in der Schicht, 3—6 andere sind zum Heizen, Wegbringen der Asche, Einsetzen und Austragen erforderlich.

Zur Ersparung von Brennmaterial giebt man dem Ofen die durch Fig. 32 dargestellte Konstruktion: *A* und *B* Brennräume, *a* Treppenrost, *b* Gewölbe. Eintragthür und Schornsteincanal befinden sich an der Hinterwand; die beiden einzeln durch Schieber abstellbaren Schornsteincanäle münden in eine gemeinschaftliche Esse. *m* Abzöchte in den Seitenwänden in der Nähe der Feuerbrücke, durch die vertikalen Canäle *n* mit dem unter allen Rosten durchlaufenden Verbindungschanal *p* in Verbindung, welcher durch den Schieber *s* gesperrt werden kann. Ist nun der Ofen *A* ausgebrannt und *B* besetzt, so schliesst man Roste und Schornsteinschieber, öffnet den Schieber *s* und lässt die heissen Gase aus *A* in *B* übertreten, was man etwas später durch theilweises Oeffnen der Eintragthür und des Essencanals noch befördert. Man kann dann in *B* gleich mit energischer Heizung beginnen. Man macht eine derartige Anlage am besten terrassenförmig; so dass die Materialien ihren Weg nach abwärts machen. Geht dieses nicht an, so hebt man die Mehle durch Paternosterwerke wieder in die höhere Etage, von wo sie mittelst Füllbänken zur Mischtrommel und in den eigentlichen Ziegelraum gelangen.

J. Miller<sup>1)</sup> macht Mittheilungen über ein auf kaltem Wege anwendbares Email auf Stein, Metall und Holz. Die Bereitung desselben kommt wesentlich darauf hinaus 1) Mineralsalze oder Oxyde, welche mit Kieselsäure Silicate zu bilden fähig sind, in einer syrupdicken Lösung von Natronwasserglas mit einer bestimmten Menge Kieselsäure anzurühren; 2) diese Silicate mittelst eines Fixirungsmittels niederzuschlagen, welches aus einem durch doppelte Zersetzung wirkenden Salze besteht. Das fein zerstoßene Natronwasserglas wird in Wasser gelöst und die Lösung zur Syrupconsistenz concentrirt; dann wird das anzuwendende fein geriebene Mineral, mit Kieselsäure (fein geriebenem Quarz) gemengt, der Wasserglaslösung zugesetzt und durch sorgfältiges Zusammenreiben mit der letzteren zu einer hinlänglich homogenen Paste oder in einen breiartigen Teig verwandelt. Dieser letztere wird mittelst eines Pinsels auf den Gegenstand, den er nicht allein decoriren, sondern auch gegen die Einwirkung der Atmosphäre schützen soll, aufgetragen; ist die aufgetragene Schicht trocken geworden, so wird mit einem anderen Pinsel das flüssige Fixirungsmittel oder Reagens, welches aus der mehr oder weniger klaren Lösung eines Salzes besteht, durch das die Silicate niedergeschlagen werden sollen, darüber gestrichen. Dieser Niederschlag

1) J. Miller, Génie industriel 1865 Août p. 86; Dingl. Journal CLXXVIII p. 468; Polyt. Notizbl. 1866 p. 37.



entsteht erst nach einiger Zeit, und nachdem die aufgetragenen Substanzen völlig erhärtet sind, erhält der mit dem Email überzogene Gegenstand, der auf mehrere Millimeter Dicke gewissermaassen eine ganz neue Struktur erhalten hat, in Folge der vollständigeren Cohärenz seiner Oberfläche, eine weit grössere Dauerhaftigkeit, und zeigt ein ganz verschiedenes Ansehen, welches sich innerhalb gewisser Grenzen dadurch nach Belieben abändern lässt, dass man 1) den Kieselsäurezusatz verstärkt, wenn man ein Email von grösserer Strengflüssigkeit besonders zum Formen etc. haben will, in welchem Falle man  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  Kieselsäure (fein gemahlenen Quarzsand) nimmt; 2) dass man die Menge des Natron- oder auch Kaliwasserglases vermehrt, und zwar um so stärker, ein je leichter verglasbares Produkt man zu erzielen beabsichtigt.

Salvétat<sup>1)</sup> stattet einen eingehenden Bericht ab über die von Lacroix (rue Parmentier 8 in Paris) fabricirten Schmelzfarben. Da das Decoriren der Fayence und des Porcellans täglich allgemeinere Verbreitung findet, da auch die Glasmalerei sich jetzt weiter entwickelt und ihre Produkte mehr und mehr in Aufnahme kommen, so gewinnt dadurch die Fabrikation der Schmelzfarben ein zunehmendes Interesse. Während dieser Zweig der Technik früher weit mehr Sorgfalt und Aufmerksamkeit, als Räumlichkeiten und Kapital erforderte, ist derselbe heutzutage Gegenstand einer nicht unbedeutenden Industrie geworden. In Folge des üblichen Handelsbrauchs ist der Producent von Schmelzfarben genöthigt, dieselben in vollkommen fein geriebenem Zustande zu liefern, wozu bisher eine langwierige Handhabung der Reibplatte und des Läufers erforderlich war; jetzt hingegen kann dieser Anforderung der Consumenten auf billige, somit vortheilhafte Weise nur durch die Anwendung rationeller mechanischer Vorrichtungen Genüge geleistet werden. Die Vereinigung der beiden Elemente — Darstellung der Farben und Anwendung von Maschinen zum Zerreiben derselben — führt zur Umwandlung der alten Methoden. Der zwischen Frankreich und England abgeschlossene Handelsvertrag hat eine bedeutende Ausdehnung des Exportes von französischem Porcellan herbeigeführt, gleichzeitig aber auch den Anlass zum Bekanntwerden der englischen Schmelzfarben in Frankreich gegeben, welche zu weit geringeren Preisen verkauft werden, als die in Frankreich, namentlich in Paris fabricirten verglasbaren Farben. Die englischen Farben sind nicht für Feldspathporcellan geeignet, sie sind vielmehr zum Decoriren des Frittenporcellans bestimmt, welches bekanntlich in England

1) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 656; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 451; Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 35; Polyt. Centralbl. 1865 p. 734; Polyt. Notizbl. 1866 p. 136; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 138.

allgemein fabricirt wird, und können demnach keineswegs die Eigenschaften besitzen, welche für ihre Verwendung zum Decoriren von echtem Porcellan erforderlich sind. Zu ordinären billigen Decorationen hingegen sind sie sehr geeignet, mehrere nehmen einen recht hübschen Glanz an, andere glasiren sich sehr gut, daher werden sie auch in vielen Fabriken in Paris, Limoges und Bordeaux angewendet. Wenn es auf sorgfältige Malerei ankommt, wenn werthvolles Porcellan decorirt werden soll, so muss die Reihe dieser Farben noch durch eine Anzahl solcher Töne vermehrt werden, welche für die Malerei auf echtem Porcellan dargestellt worden sind, falls man nicht Gefahr laufen will, dass eine Arbeit mehrere Monate vom Feuer gänzlich zerstört wird.

Lacroix liefert beide Farbensorten; er ist der Einzige, welcher in Frankreich Farben nach englischer Art fabricirt. Ganz besonders zeichnen sich seine mit Goldpurpur dargestellten Farben aus. Im Laboratorium von Sèvres ist er in alle Feinheiten der Präparirung der festesten und feuerbeständigsten, zur Erreichung der grössten Vollkommenheit in der Reproduktion der Meisterwerke der Oelmalerei auf Porcellan ganz unentbehrlichen Schmelzfarben eingeweiht worden. Namentlich zeichnet sich das aus Nickeloxyd dargestellte warme und kräftige, so wie das aus Kobaltoxyd präparirte kältere Braun in seinen verschiedenen Tönen durch vortreffliche Qualität aus. Der Verf. theilt im Folgenden die Darstellung einiger Farben mit. Der leitende Gedanke hierbei besteht darin, die zur Bereitung der Farbe erforderlichen Substanzen in einer und derselben Flüssigkeit aufzulösen und mit einem und demselben Reagens niederzuschlagen, um auf diese Weise Verbindungen jener Substanzen zu erhalten. Dieses Princip lässt sich namentlich zur Darstellung von Blau und Grün in allen Nüancen mit grossem Vortheil anwenden, indem nur die gegenseitigen Verhältnisse der Metalloxyde in passender Weise abgeändert zu werden brauchen, um die verschiedenen Abstufungen dieser Farben zu erzielen. Eisen, Zink, Kobalt und Nickel werden in Salzsäure gelöst, die Lösung wird filtrirt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Das auf diese Weise erhaltene Oxyd wird ausgewaschen, getrocknet und in einem Röstscherben roth geglüht, dann mit einem aus 100 Th. Sand, 600 Th. Mennige und 300 Th. krystallisirter Borsäure bestehenden Flusse innig gemengt, mit demselben zusammengeschmolzen, ausgegossen und schliesslich aufs Feinste zerrieben. Ein schönes Blau, welches einen trefflichen Glanz annimmt, wird erhalten, wenn man 300 Th. reines Thonerdehydrat und 100 Th. kohlensaures Kobaltoxydul in Salpetersäure auflöst, die Lösung zur Trockene verdampft, den Rückstand glüht und mit seiner dreifachen Gewichtsmenge des oben angegebenen Flusses mengt. Ein schönes Blaugrün, welches



sich mit hellgelben Farben zu gelbgrünen Nuanzen von sehr schönem Glanze mischen lässt, wird auf die Art dargestellt, dass Chromoxyd, in Form von Chromalaun, in den passenden stöchiometrischen Verhältnissen mit kohlensaurem Kobaltoxydul in Salzsäure gelöst und dann das Ganze mit kohlensaurem Natron gefällt wird, worauf man den Niederschlag auswäscht, trocknet und glüht. Die Methoden zur Darstellung der verschiedenen Farben aus Goldpurpur hat Lacroix in sehr glücklicher Weise abgeändert. Nachdem er bei seinen Operationen das Volum anstatt des Gewichts eingeführt, arbeitet er weit rascher, und dennoch mit derselben Genauigkeit wie beim sorgfältigsten Abwägen der Materialien; namentlich aber war er im Stande, den Preis des Purpurs, welcher bis zu 200 Frs. pr. Kilogr. verkauft wird, obschon derselbe nicht mehr als 3 Procent Gold enthält, bedeutend zu ermässigen. Die mechanischen Vorrichtungen zum Feinreiben der Farben sind in unserer Quelle ausführlich beschrieben.

Es sind Notizen über das sogenannte Glanzgold<sup>1)</sup> veröffentlicht worden. Man versteht darunter bekanntlich<sup>2)</sup> ein Präparat, welches man nur nöthig hat auf das Porcellan aufzutragen und zu glühen, um eine glänzende Vergoldung zu erhalten, welche nicht polirt zu werden braucht. Solches Glanzgold kann nach folgender Vorschrift bereitet werden: Man übergiesst 32 Th. Gold mit 128 Th. Salpetersäure und eben so viel Salzsäure und erwärmt gelinde, bis sich das Gold vollständig aufgelöst hat, setzt nun zu der Lösung 1,2 Th. Zinn und 1,2 Th. Antimonbutter (festes dreifach Chlorantimon), erwärmt wieder und verdünnt, wenn sich Alles gelöst hat, mit 500 Th. Wasser. Zugleicher Zeit bereitet man sich Schwefelbalsam, indem man in einem Glaskolben 16 Th. Schwefel mit 16 Th. venetianischem Terpentin und 80 Th. Terpentinöl so lange gelinde erwärmt, bis eine zähe, gleichmässige, dunkelbraune Masse entstanden ist, welche dann mit 50 Th. Lavendelöl verdünnt wird, wobei sich kein Schwefel abscheiden darf. Jetzt giesst man die nach obiger Vorschrift bereitete Goldlösung in diesen Schwefelbalsam, erwärmt gelinde und rührt anhaltend um, bis beide Flüssigkeiten vollständig miteinander gemischt sind. Hierbei verliert die Goldlösung ihre Farbe und bei gut geleiteter Operation bleibt alles Gold gelöst und die Mischung wird beim Abkühlen

1) Blätter für Gewerbe, Technik etc. 1866 p. 239; Kurhess. Gewerbebl. 1866 p. 877; Dingl. Journ. CLXXXII p. 254; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 566; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 426.

2) Vergl. Gentile's Mittheilungen über die Bereitung von Glanzgold, Jahresbericht 1855 p. 168; 1856 p. 178. (Ein vortreffliches Glanzgoldpräparat, dessen man sich in vielen Porcellanfabriken bedient, ist von Herrn Bergent, Professor in Passau an der Donau, zu beziehen. D. Red.)

dick und harzig, während sich zugleich etwas Wasser, nebst der überschüssigen Säure auf der Oberfläche abscheidet und abgegossen wird. Die harzige Masse wird nun mit warmem Wasser gewaschen und wenn die letzten Spuren von Feuchtigkeit davon getrennt sind, durch Zusatz von 65 Th. Lavendelöl und 100 Th. Terpentin verdünnt, wobei man gelinde erwärmt, bis sich Alles zur gleichmässigen Masse vertheilt hat und dann noch 5 Th. von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd dazu mischt und das Ganze ruhig stehen lässt, bis es sich geklärt hat. Die völlig klar gewordene Flüssigkeit wird endlich sorgfältig abgegossen und so weit concentrirt, dass sie zur Anwendung passend ist. So bereitet, erscheint das Präparat als eine zähe, dickflüssige Masse, welche das Licht mit grüner Farbe reflectirt, auf den damit bemalten Stellen rasch trocknet und nach dem Glühen das Gold als dünne, prächtig glänzende Decke zurücklässt.



### C. Gyps und Mörtel.

Zeidler<sup>1)</sup> hat (auf Veranlassung und unter Leitung von Prof. Fr. Knapp in Braunschweig) Versuche angestellt über die Entwässerung des Gypses. Man betrachtet als feststehend, dass der einmal zum Giessen gebrauchte Gyps „seine Kraft eingebüsst habe“ und zur weiteren Verwendung nicht mehr tauglich sei. In der Nymphenburger Porcellanmanufactur, wo zu dem Betrage der abgenutzten Gypsformen, der Drehspäne und Abfallgyps noch Hunderte von Centnern von Formen aus dem Inventar hinzukamen, welche über die Halde gestürzt worden waren, — war die Frage sehr nahe gelegt, jene Vorräthe von altem Gyps wieder in der Gypsformerei verwenden zu können. Es war dies um so mehr der Fall, als selbst die Landwirthe Oberbayerns dem gebrauchten Gyps keine Kraft mehr zutrauten und kaum mehr als den Fuhrlohn dafür bezahlen wollten. So fest die Ueberzeugung bei dem Personal der Porcellanmanufactur von der Unbrauchbarkeit des Gypses aus alten Formen stand, so wenig liess sich diese Abneigung auf Erfahrung zurückführen. Man beschloss daher, die Sache einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Nachdem durch einen vorläufigen Versuch im Kleinen überhaupt festgestellt war, dass der Gyps von alten Formen bei höherer Temperatur Wasser abgibt und nachher unter Erhärten wieder aufnimmt, liess man mehrere Centner alte Gypsformen gerade so vorbereiten, wie den frischen Gyps, d. h. pochen, mahlen und feinsieben zu Mehl. Von diesem Mehl wurde eine Beschickung von gleichem Gewicht in denselben Brennofen eingesetzt wie der frische Gyps und demselben geübten Arbeiter zu gleicher

1) Zeidler, Mittheil. für den Gewerbeverein in Braunschweig 1865, Braunschweig 1866 p. 91; Dingl. Journ. CLXXX p. 471; Polyt. Centralb. 1866 p. 1072.

Behandlung übergeben. Der Arbeiter meldete nach einiger Zeit, dass der Gyps aus alten Formen sich nicht brenne. Die Erscheinung des „Aufkochens“ (d. h. einer so starken Entwicklung von Wasser, dass das Gypsmehl auf der Ofensohle zu schweben scheint und die Bewegung einer kochenden Flüssigkeit unter Kraterbildung annimmt), welche die Arbeiter mit der Entwässerung des Gypses identificiren, war nämlich ausgeblieben. Sie liess sich in der That nicht herbeiführen, weder durch Zeit noch durch verstärktes Feuer. Nichtsdestoweniger zeigte der Beschlag von kühlen Glasplatten etc., die man über die Oberfläche des Gypses hielt, fortwährend reichliche Entwicklung von Wasserdampf. Immerhin bedurfte es beträchtlich mehr Feuer und Zeit, um das Wasser soweit aus dem Gyps auszutreiben, dass die Probeplatten nicht mehr beschlugen. Der Gyps erhärtete dann mit Wasser und liess sich giessen wie frischer Gyps; der einzige Unterschied der sich ergab, war die geringere Reinheit des Gypses aus alten Formen, weil sich den Gypsbrocken und Formstücken auf der in Wind und Wetter lagernden Halde im Laufe der Zeit viel Staub und Schmutz beigemischt hatte. Nach dieser später wiederholt gemachten praktischen Erfahrung schien es nicht unwahrscheinlich, dass der durch Giessen erhärtete Gyps nicht identisch mit dem frisch aus den Brüchen genommenen sei, und der Mühe einer eingehenden Untersuchung werth.

Vor Allem schien es geboten, den Temperaturgrad festzustellen, unter dem natürlicher Gyps sein Wasser abgibt, welcher Temperaturgrad sehr verschieden, oder vielmehr in sehr unbestimmten Grenzen angegeben wird. Wir lassen zunächst die Beobachtungen selbst folgen, um sie später näher zu beleuchten und mit den vorhandenen zu vergleichen. Sie wurden mit reinem, farblosem, völlig durchsichtigem ausgesuchten Marienglas angestellt, worin sich durch qualitative Analyse neben Kalk und Schwefelsäure Spuren von Chlor, Eisen und Magnesia nachweisen liessen. Die quantitative Analyse ergab:

	<i>Schwefelsäure.</i>	<i>Wasser.</i>
1.	45,96	20,83
2.	45,95	21,01
berechnet aus $\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$	46,51	20,93

Zu einem feinen Pulver zerrieben, verlor dieser natürliche Gyps fünf Tage über Schwefelsäure unter der Luftpumpe nicht nachweisbar an Gewicht. Zur Aufnahme des Gypses bei drei Entwässerungsversuchen diente eine zweimal gebogene Glasröhre von der Form der Liebig'schen Trockenapparate, die in ein Oelbad eintauchte und mit einem Aspirator zum Durchleiten eines Luftstromes in Verbindung stand. Die von der vorderen Seite zuströmende Luft strich, vor



ihrem Eintreten in den Apparat zuerst durch concentrirte Schwefelsäure; hinter dem Apparat und zwar zwischen ihm und dem Aspirator war ein Chlorcalciumrohr zum Aufsaugen des ausgetriebenen Wassers eingeschaltet. Bei einer Temperatur von  $110^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  C. des Oelbades und möglichst langsamem Gang des durchstreichenden Luftstroms ergab sich:

Gewicht des Marienglaspulvers	Gewichtsverlust des Pulvers	Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs
(I.) 2,331 Grm.	0,467 (= 20,03 Proc.)	0,4767 (= 20,40 Proc.)

Bis dahin war die Entwicklung von Wasser immer als Beschlag am hinteren Schenkel des gläsernen Trockenapparates sichtbar. Als man die Temperatur auf  $170^{\circ}$  C. steigerte, hörte zwar das Auftreten von sichtbarem Beschlag auf, aber die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs stieg auf 0,488 Grm. = 20,93 Proc. Dasselbe Marienglaspulver (3,278 Grm.) im offenen, ins Oelbad eingetauchten Platintiegel erhitzt, verlor bei einer Temperatur des Oelbades von:

(II.) $150^{\circ}$ C.	0,512 Grm.	entsprechend 15,60
$160^{\circ}$ C. noch weitere	0,103 "	" 3,16
$170^{\circ}$ C. " "	0,052 "	" 1,89
im Ganzen	0,667 Grm.	entsprechend 20,65 Proc. Wasser.

Im Verlaufe dieser Versuche stellte sich die Beobachtung an, dass derartige Bestimmungen der Temperatur, wobei das Wasser austritt, illusorisch sind, und zwar aus zwei Ursachen. Zunächst weil die Temperatur des Oelbades keineswegs dieselbe ist, wie die des Gypses im Inneren des Apparates; dann weil es einen entscheidenden Einfluss ausübt, ob man den Gyps in einem Luftstrom oder in stehender Luft erhitzt. Denn nach obigen Versuchen verlor Marienglas im Luftstrom bei  $110^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  C. über 20 Proc., ohne Durchleiten von Luft bei  $150^{\circ}$  C. erst 15,6 Proc. Wasser. Ueberhaupt wird der Beobachter durch den Umstand sehr leicht irre geführt, dass die Abscheidung des Wassers im Beginn sehr langsam und unmerklich, bei gewissen Temperaturgraden aber rasch und mächtig vor sich geht. Man ist stets in Versuchung, den Temperaturgrad der kräftigen Wasserabscheidung mit demjenigen Temperaturgrad zu verwechseln, bei dem sie überhaupt beginnt, eine Verwechslung, die der älteren Bestimmung, welche  $110^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$  C. als die Temperatur der Wasserabscheidung angiebt, ohne Zweifel theilweise zu Grunde liegt. Nachdem man sich durch sehr allmähliches Steigern der Temperatur des Oelbades und längeres Festhalten der Temperaturen von  $100^{\circ}$  zu  $100^{\circ}$  überzeugt hatte, dass in dem beschriebenen Liebig'schen Apparate die ersten Spuren Wasser bei  $90^{\circ}$  C., die letzten mit  $140^{\circ}$  C. des Oelbades auftraten, vertauschte man diesen Apparat mit einem dünnwandigen in ein Wasserbad einge-

setzten Glaskolben, in welchen ein Thermometer bis dicht auf die über dem Boden ausgebreitete Schicht Gypspulver herabging. Man erhielt so die Temperatur des Gypses selbst statt der der erwärmenden Umgebung. Man liess die Temperatur langsam steigen. Als das Wasserbad zum Sieden gekommen war, nahm die Temperatur im Kolben nur äusserst langsam zu. Während der ganzen Zeit liess sich in dem sorgfältig abgekühlten Verbindungsrohr zwischen Kolben und Aspirator kein Hauch von Wasser sehen. Auch nachdem die Temperatur in den Kolben nacheinander  $90^{\circ}$  und  $93^{\circ}$  C. erreicht hatte, erschien kein solcher. Als man bei dieser Temperatur den Luftstrom anliess, zeigte sich sofort ein Beschlag; er verschwand bleibend, als man den Luftstrom wieder absperrte. Das Erscheinen des aus dem Gyps austretenden Wassers richtete sich unter diesen Umständen ganz nach der Stellung des Hahns am Aspirator. Es handelte sich noch um die quantitativen Verhältnisse der Abscheidung des Wassers für diese Umstände. Zu dem Ende öffnete man den Hahn und gab ihm eine Stellung, bei welcher ein stetiger möglichst langsamer Luftstrom (4 bis 5 erbsengrosse Blasen im Schwefelsäuregefäss in der Secunde) durch den Apparat ging; die Temperatur des Gypses hatte sich unter beständigem Sieden des Wasserbades auf  $94,5^{\circ}$  C. eingestellt. Eine Beschickung des Kolbens von etwa 8 Grm. Marienglas entwickelte so  $1\frac{1}{4}$  Stunde lang ununterbrochen Wasser, welches jeden Augenblick durch künstliche Abkühlung in dem Rohre nach dem Aspirator als ein deutlicher, aber sehr mässiger Beschlag nachgewiesen werden konnte. (III.) Dabei ging die Entwicklung des Wassers sehr gleichmässig; es fand nicht die geringste Bewegung des Gypses statt, noch trat eine Periode massenhafterer Entwicklung des Wassers ein. Nach der angegebenen Zeit hörte sie vollständig auf, selbst durch Abkühlung des Glasrohrs mit Aether konnte nicht der geringste Hauch von Beschlag an dem Glasrohre mehr erkannt werden. Unmittelbar vor der Bestimmung des stattgehabten Gewichtsverlustes zerbrach der Kolben. Bei der Wiederholung des Versuches zum Zweck dieser Bestimmung ersetzte man den vorigen Apparat durch ein Luftbad mit mässigem Luftwechsel, um zuletzt erforderlichen Falls auf höhere Temperaturen übergehen zu können. Man begann mit  $50^{\circ}$  C. und liess die Temperatur nur sehr allmählig steigen und hielt sie in Intervallen von  $10^{\circ}$  zu  $10^{\circ}$  C. längere Zeit fest. Das Marienglaspulver (1,0995 Grm.) wurde in einem Uhrglas eingeführt. Man erhielt so folgende Werthe: (IV.)



Temperatur 0° C.	Gewichtsverlust		Dauer der Einwirkung der Temperatur
	in Grammen	in Procenten	
50°	0	—	1/2 Stunde
60°	0	—	1/2 "
70°	0,004	0,36	1 "
80°	0	—	1 "
90°	0,057	5,18	1 "
90°—96°	0,059	5,37	1 "
"	0,038	3,46	2 1/2 "
"	0,007	0,69	2 1/2 "
"	0,006	0,49	5 1/2 "
	0,171	15,55	

Bei dieser Temperatur von 96° C. trat ein Stillstand in der Wasserabgabe ein, so dass während weiterer Erhitzung 2 1/2 Stunden lang keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte, auch nicht (wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich) bei 100° C., welcher Temperatur der Gyps eine volle Stunde lang ausgesetzt wurde. In diesem Zeitpunkt, wo die Probe also 15,55 Proc. ihres Gewichts verloren hatte, nahm man einen Theil des Marienglaspulvers heraus, um sein Verhalten zum Wasser zu prüfen (wovon weiter unten das Nähere) und fuhr mit der Entwässerung des Restes = 0,6845 Grm. im Luftbade fort. Dieser Rest verlor, der Temperatur von 100° C. eine ganze Stunde lang ausgesetzt, nichts. Bei 105° C. begann die Abgabe von Wasser aufs Neue und endete erst mit 170° C. vollständig. In dem Temperaturintervall von 105° bis 130° C. ging die Wasserabscheidung ziemlich gleichmässig, aber so langsam, dass von 10° zu 10° C. immer mehrere Stunden (2 bis 6) Zeit erforderlich waren. Zwischen 130° und 150° C. hörte sie wieder vollkommen auf, stellte sich aber mit 150° C. abermals ein und in demselben gleichmässigen und langsamen Gang, bis mit 170° C. die vollständige Entwässerung erreicht war.

Ganz wie der natürliche, verhielt sich auch künstlicher aus Chlorcalciumlösung dargestellter schwefelsaurer Kalk. Die Entwässerung von 1,538 Grm. im Luftbad ergab: (V.)

Temperatur 0° C.	Dauer der Erhitzung: Stunden	Gewichtsverlust	
		in Grammen	in Procenten
90°	14	0,236	15,47
105°	3	0,011	0,59
110°	6	0,003	0,19
130°	4	0,046	0,99
170°	4	0,022	1,49
		0,318	20,73

also auch hier ein scharf markirter Abschnitt nach dem Wasserverlust von 15,47 Proc. Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass die Temperatur, bei welcher Gyps Wasser verliert, zunächst davon abhängt, ob er in einer ruhenden oder strömenden Gasatmosphäre erhitzt wird, das heisst, ob die aus dem Gyps entwickelten Wassertheile rasch entfernt werden oder nicht. Sie zeigen ferner, dass im Luftstrom von mässiger Geschwindigkeit die Wasserentwicklung bei 90° C. beginnt; sie stehen in dieser Beziehung einigermaassen im Widerspruch mit E. Millon's<sup>1)</sup> Beobachtungen, wonach dieser Beginn schon bei 80 bis 85° C. liegt. Da dieser Beobachter jedoch nichts über die Art der Erhitzung der von ihm untersuchten Proben mittheilt, so muss seine Angabe auf sich beruhen bleiben. Das zweite Ergebniss, worin obige Beobachtungen mit denen Millon's ganz und gar übereinstimmen, ist dieses, dass bei der Wasserabgabe des Gypses ein scharfer Abschnitt stattfindet, so zwar, dass ein bestimmter und zwar grösserer Antheil des Wassers jederzeit bei einer weit niederen Temperatur weggeht, als der Rest. Die Sache stellt sich wie folgt:

		Wasserverlust
(II.)	Marienglas, ruhende Luft, 150° C. des Oelbades	15,60
(IV.)	" wechselnde " 90—96° C. des Gypses	15,55
(V.)	" " " 90° C. " "	15,47
		im Mittel 15,54 Proc.

Wenn andere Autoren die Temperatur für die Abscheidung dieses Antheils Wassers anders, und zwar meist höher angeben, so liegt dies darin, dass sie nicht die wirkliche Temperatur des Gypses, sondern die des umgebenden Mediums angeben. So fand sie Plessy<sup>2)</sup> zu 110° bis 115° C. in offenen Gefässen. Der Wasserverlust von 15,54 Proc. ist fast genau  $\frac{3}{4}$  von dem gesammten Wassergehalt des Gypses; die Theorie würde  $20,9 \times 0,75 = 15,66$  erlangen. Der gebrannte Gyps der Gewerbe, wie er zu Stucco- und Gypsgüssen dient, ist daher nicht sowol wasserfreier Gyps, als vielmehr Gyps mit  $\frac{1}{4}$  seines natürlichen Wassergehaltes, dem Millon<sup>3)</sup> die Formel  $2(\text{CaO}, \text{SO}_3) + \text{HO}$  giebt. — Das letzte  $\frac{1}{4}$  des Wassergehaltes = 5,27 Proc. bedarf zu seiner Austreibung eine entschieden höhere Temperatur, nach obigen Versuchen zwischen 110° und 150° bis 170° C., wobei es sich ohne erkennbare Regelmässigkeit in verhältnissmässig langen Zeitab-

1) Annal. de chim. et de phys. (3) XIX p. 222.

2) Compt. rend. XXIV p. 658.

3) Nach ihm sollen diese  $\frac{3}{4}$  des Wassergehaltes zu ihrer Abscheidung aus dem natürlichen Gyps einer höhern Temperatur (105—110° C.) bedürfen, als aus dem künstlichen (80—85°). Bei den obigen Versuchen hat sich jedoch kein Unterschied der Art bemerkbar gemacht; er kann daher nur in zufälligen Umständen seinen Grund haben.]



schnitten entwickelt. Wenn Millon dafür die Temperatur von 200° bis 300° verlangt, so ist dieses unstreitig zu hoch, und wenn Plessy mit 110° bis 115° auskommen will, so ist dies, wenn überhaupt, wol nur im Wasserstoffstrom möglich.

Was den entwässerten und wiederangemachten Gyps anbelangt, so verhielt sich dieser unter den Bedingungen der obigen Versuche wie der frische. Von dem entwässerten Marienglas des Versuches (II) wurde ein Theil mit Wasser angemacht, die erhärtete Masse zerrieben und über Schwefelsäure getrocknet, bis sie nichts mehr am Gewichte verlor; 2,308 Grm. davon in den Liebig'schen Apparat in's Oelbad gebracht, verloren im langsamen Luftstrom:

bei 130° C.	0,400 Grm.,	entsprechend 17,33 Proc.
„ 170° C. noch	0,085 „	3,68 „
	0,485	21,01 Proc.

Nach diesem Vorversuch wiederholte man die Entwässerung des gebrauchten Gypses im Luftbad, welches genauere Bestimmungen zulässt. Das Material war Marienglas, zweimal entwässert und jedesmal mit Wasser wieder angemacht, zuletzt über Schwefelsäure getrocknet. Es verloren 1,353 Grm. (VI.)

Bei einer Temperatur von 0° C.	Nach einer Einwirkung von Stunden:	Wasser.	
		Gramme.	Procente.
90°	10	0,212	15,66
105°	3	0,039	2,88
110°	6	0,002	0,14
130°	4	0,002	0,14
170°	4	0,019	1,40
		0,274	20,22

Also dieselben Erscheinungen wie bei dem frischen Gyps; bei 90° hörte die Wasserabscheidung in den letzten Stunden gänzlich auf. Die bis dahin abgeschiedene Menge ist wieder genau  $\frac{3}{4}$  des gesammten Gehaltes. Auch der Rest des Wassers bedarf, wie bei dem frischen Gyps, zur Austreibung eine bis 170° gesteigerte Wärme.

Die zu Eingang beschriebene, in der Praxis im grossen Maassstabe beobachtete Erscheinung, dass gebrannter, mit Wasser wieder angemachter Gyps beim Brennen niemals „aufkocht,“ kann nach den vorstehenden Beobachtungen nicht in der Quantität des abgeschiedenen Wassers beruhen. Sie erklärt sich auch nicht daraus, dass das Wasser bei dem wiederangemachten Gyps etwa gleichförmiger und nicht zu  $\frac{3}{4}$  seines Betrags in dem Temperaturzwischenraum von 90° bis 100° C. abgeschieden wird. Die genannte Erscheinung scheint mehr

in äusseren Umständen zu beruhen, wahrscheinlich zumeist darin, dass die über die Halde gestürzten alten Gypsformen, unter freiem Himmel gelagert, stets sehr feucht waren und nach dem Kochen sofort ungetrocknet in den Brennofen eingesetzt zu werden pflegten. Die Feuchtigkeit bedingte eine langsamere Erhitzung, somit auch langsamere Abscheidung des gebundenen Wassers. Nach Graham soll der Gyps im luftverdünnten Raum über Vitriolöl und zwar bei  $100^{\circ}$  nur 8,1 Proc. Wasser verlieren. Diese Angabe ist nach den vorstehenden und Millon's Beobachtungen, wornach der Gyps in der Luft bei  $90^{\circ}$  unzweifelhaft  $\frac{3}{4}$  seines Wassers abgibt, unmöglich und bedarf der Berichtigung. Der bei  $90^{\circ}$  mit 15,55 Proc. Gewichtsverlust entwässerte Gyps des Versuchs (IV) erhärtete mit Wasser vollkommen; ebenso nachdem er einer Temperatur von  $185^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  ausgesetzt war. Erst einer Temperatur von  $210^{\circ}$  ausgesetzt, erfolgt die Erhärtung unvollkommen unter Bildung einer bröcklichen, schlecht zusammenhängenden Masse; die Erhärtung blieb ganz aus nach der Erhitzung auf  $220^{\circ}$  bis  $225^{\circ}$ . Graham giebt die Temperatur des Todtbrennens nahe übereinstimmend zu  $204^{\circ}\text{C.}$ , Mitscherlich dagegen entschieden irrig zu  $160^{\circ}\text{C.}$

F. de Wylde<sup>1)</sup> stellt Gypscement dar, indem er den Gyps zunächst wie gewöhnlich brennt und ihn dann, in kleine Stücke zerschlagen, in die Lösung eines kieselsauren Alkali bringt, die kohlen-saures Kali enthält<sup>2)</sup>. So eignet sich z. B. gut eine Lösung, die pro Liter Wasser 0,4 Zoltpfd. kieselsaures Kali und 0,11 Pfd. kohlen-saures Kali enthält und ein spec. Gew. von ca. 1,20 hat. Die Zusammensetzung kann je nach dem Zwecke, zu dem der Cement bestimmt ist, abgeändert werden. Um das Erhärten des Cements beliebig zu verlangsamen, kann man dem kohlen-sauren Kali schwefel-saures zusetzen. Nachdem man den Gyps ca. 24 Stunden in der Flüssigkeit gelassen hat, nimmt man ihn heraus und lässt ihn in compacter Masse abtrocknen, damit sich die Lösung gleichmässiger in ihm vertheilt, bringt ihn dann wieder in den Ofen und erwärmt auf 150 bis  $250^{\circ}\text{C.}$ , pulvert ihn dann und mengt ihn, wenn man ihn färben will, mit Farbstoffen.

In einem Vortrage, den Leube (aus Ulm), Besitzer zweier grosser Cementfabriken, im Frankfurter Physikalischen Verein<sup>3)</sup> hielt, hob er hervor, dass der sogenannte Roman-Cement, der bei uns im Ganzen genommen noch wenig gekannt sei, viele Vorzüge vor dem Portland-Cement besitze. Der in seinen Fabriken bereitete Roman-

1) F. de Wylde, Génie industriel 1866 Janvier p. 66; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 108.

2) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 431.

3) Durch Deutsche Industriezeit. im Polyt. Centralbl. 1866 p. 679.



Cement habe eine so ausserordentliche Bindekraft, dass man aus 1 Volumen desselben und 7 Volumen Kies Quader (künstliche Steine) anfertigen könne, in welchen man kaum ein Bindemittel sehe. Ein fernerer Vorzug des Roman-Cements vor dem Portland-Cement bestehe darin, dass der erstere nicht wie der letztere aus gefrittetten Gesteinen gewonnen werde und viel leichter sei; 1 Cubikfuss würtemb. Roman-Cement wiege nur 40 Pfd., dagegen Portland-Cement 65 bis 70 Pfd. Da man auf Bauplätzen das Material nicht abwäge, sondern abmesse, so gebrauche man folglich 70 Pfd. Portland-Cement, während man mit 40 Pfd. Roman-Cement dasselbe erreichen könne. Da ausserdem der Roman-Cement viel geschwinder unter Wasser erhärte als Portland-Cement, so sei derselbe immer da, wo Wasser mit im Spiel und dasselbe schwer oder mit Kosten zu bewältigen sei, dem Portland vorzuziehen. Portland gehe zwar allmählig in eine grössere Erhärtung über als Roman-Cement, doch genüge letzterer in der Regel zu allen Bauten. Leube empfahl, jedes Haus auf ein Beton zu setzen, Cisternen aller Art nur mit Cement auszuführen, und besonders Cloaken auf das Allersorgfältigste zu cementiren, um dem Eindringen des Cloakeninhaltes in das Wasser vorzubeugen. In vielen Städten habe man eingesehen, dass dies der einzige Weg ist, das Quell- oder Brunnenwasser vor Infiltration des Cloakeninhaltes zu schützen und letzteren für die Landwirthschaft zu erhalten. Ausserdem eigne sich der Roman-Cement für Boden- und Dachplatten, Treppenstufen, Gesimse; ferner empfehle er sich zu Anstrichen aller Holztheile im Dachstuhl von Wohngebäuden als ein vortreffliches Schutzmittel gegen Feuersgefahr, zur Vorbeugung der Fäulniss des Holzes, als Schutzmittel gegen Mauerfrass und Hausschwamm, und ganz besonders noch dadurch, dass man Bauten selbst im Winter damit ausführen könne, was bekanntlich mit gewöhnlichem Luftmörtel nicht ausführbar sei.

Poirel<sup>1)</sup> ist der Ansicht, dass zur Herstellung von Meeres- und Küstenbauten die römische Puzzuolanerde der einzig anwendbare und dauerhafte hydraulische Mörtel sei.

H. Deville<sup>2)</sup> macht Mittheilungen über hydraulischen Magnesiacement. Vor mehreren Jahren setzte der Verf. durch Glühen von Chlormagnesium erhaltene Stücke von Magnesia in seinem

1) Poirel, Monit. scientif. 1863 p. 358.

2) H. Deville, Compt. rend. LXI p. 975; Monit. scientif. 1866 p. 132; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 14; Dingl. Journ. CLXXIX p. 309; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 93; Polyt. Centralbl. 1866 p. 410; Chem. Centralbl. 1866 p. 150; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 323; Polyt. Notizblatt 1866 p. 40.

Laboratorium einem Strome von fliessendem Wasser aus; nach einigen Monaten waren dieselben durchsichtig wie Alabaster und so hart geworden, dass sie Marmor ritzten; bei einer jetzt wieder angestellten Untersuchung zeigten sich dieselben vollständig unverändert. Sie enthielten 27,5 Proc. Wasser, 8,3 Proc. Kohlensäure, 1,3 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 57,1 Proc. Magnesia und 5,6 Proc. Sand, so dass sie wesentlich als krystallisirte Magnesia, ähnlich dem Mineral Brocit, anzusehen waren. Der Verf. rührte nun durch Glühen von salpetersaurer Magnesia erhaltene gepulverte Magnesia mit destillirtem Wasser zu einem Teig an und verschloss diesen unter Zusatz von destillirtem Wasser in eine Glasröhre. Nach einigen Wochen war diese Magnesia ebenso fest, hart und durchscheinend geworden, wie die oben erwähnte und ergab sich bei der Analyse als Magnesiahydrat mit 69,3 Proc. Magnesia und 30,7 Proc. Wasser. Darauf hin stellte der Verf. eine grössere Zahl Versuche mit Magnesia aus verschiedenen Quellen an, sowie mit verschiedenen Gemengen von Magnesia und anderen Substanzen. Er fand, dass ein Gemisch von Magnesia und Gyps unter Wasser nicht fest wird, dass aber ein Gemisch von Magnesia mit gepulverter Kreide oder Marmor mit Wasser eine plastische Masse bildet, die, wenn sie einige Zeit lang dem Wasser ausgesetzt wird, zu einer Art von ausserordentlich hartem künstlichem Marmor umgewandelt wird. Diejenige Magnesia, welche die härteste Masse liefert, ist die durch Glühen des von Balard aus der Mutterlauge von Seewasser gewonnenen Chlormagnesium erhaltene, sobald dieselbe nicht einer Temperatur von über Rothgluth ausgesetzt war, da durch eine höhere Temperatur die hydraulische Eigenschaft verringert wird. Das praktisch wichtigste Resultat aber erhielt der Verf. mit dem in der Natur so weit verbreiteten Dolomit (einer Verbindung von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk), der bis zu einer Temperatur unter Rothgluth erhitzt, gepulvert und mit Wasser zu einem Teige angerührt, unter Wasser einen Stein von ausserordentlicher Härte liefert. Wird der Dolomit bis zur Weissgluth erhitzt, so dass die Kohlensäure des in ihm enthaltenen kohlensauren Kalks ebenso wie die an Magnesia gebundene entfernt wird, so wird der Teig unter Wasser nicht fest. Der Kalk der Verbindung muss an Kohlensäure gebunden bleiben und nur die Magnesia von derselben befreit werden; dann wird die Magnesia, indem sie sich mit Wasser verbindet, nicht allein selbst fest, sondern bindet zugleich auch die Theilchen des kohlensauren Kalks so fest zusammen, dass ein kompakter, gleichartiger und sehr harter künstlicher Stein entsteht, auf den, wenn er sich einmal gebildet hat, weder süsses Wasser, noch Seewasser den geringsten Einfluss hat.

Mit Deville's Untersuchungen stimmen die Ergebnisse einer



Arbeit von Fr. Crace Calvert<sup>1)</sup> überein. Derselbe hatte im Auftrage einer Hütten- und Cement-Gesellschaft zu untersuchen, ob gewisse Lager von magnesiabaltigem Kalkstein bei Port-Cynfor und Hellmouth-Bay auf der Insel Anglesea für eine industrielle Verwendung geeignet seien. Er fand, dass einige Lager sich für hydraulischen Cement, andere für hydraulischen Kalk, andere endlich für Stuck eignen, und suchte durch die Analyse den Grund dieses verschiedenen Verhaltens nachzuweisen. Seine Resultate waren folgende:

	Hydraulischer Cement von Carigract	Hydraulischer Kalk von Port-Cynfor	Stuck von Hellmouth
Kohlensaure Magnesia . . .	61,15	55,23	15,86
Kohlensaurer Kalk . . .	21,41	33,99	72,23
Kohlensaures Eisenoxydul .	8,76	3,85	3,21
Kieselsäure . . . . .	5,58	5,58	} 2,70
Thonerde . . . . .	2,07	2,27	
Organ. Substanzen u. Wasser	1,10	3,40	6,00
	100,07	100,00	100,00

(Die zweite Analyse giebt in Summa nicht 100,00, sondern 104,32.) Dies beweist, dass die Stärke der hydraulischen Eigenschaft dieser magnesiabaltigen Kalksteine sich wie ihr Gehalt an kohlensaurer Magnesia verhält. Bei einem sorgsamem Vergleich der aus diesen Mineralien erhaltenen Produkte mit dem besten englischen hydraulischen Cement und Kalke, d. h. der ersten Qualität Portland-Cement und dem aus blauen Liaskalkstein erhaltenen Kalke ergaben sich vollständig identische Resultate, obgleich die Zusammensetzungen ganz verschieden waren. Die obigen magnesiabaltigen Kalksteine werden jetzt im Grossen zu den angegebenen drei Handelsprodukten verwendet. Die Analysen zeigen, dass der Kalkstein, der den hydraulischen Kalk liefert, ein Dolomit ist und dass der, welcher den hydraulischen Cement giebt, ca. 20 Proc. mehr Magnesia enthält, als die meisten bisher analysirten Dolomite; es wird so durch die Erfahrung Deville's Entdeckung der stark hydraulischen Einwirkung der Magnesia bestätigt. Auch Calvert bemerkte, dass die Kalksteine höchst sorgfältig gebrannt, die Temperatur allmähig bis zur Rothgluth gesteigert und auf dieser Höhe erhalten werden muss, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, da sie sonst unbrauchbar für ihren Zweck werden. Auch müssen sie sofort nach dem Glühen sehr fein gepulvert werden; je feiner zertheilt sie sind, eine desto homogenere und zähere Masse bilden sie. Hierzu bemerkt H. Deville: Die ausgezeichneten Eigen-

1) Fr. Crace Calvert, Compt. rend. LXI p. 1168; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 383; Polyt. Centralbl. 1866 p. 476; Chem. Centralbl. 1866 p. 574; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 43.

schaften des Cements von Carigeract rühren augenscheinlich fast ausschliesslich von der ungewöhnlich grossen Menge Magnesia her, welche dieser Dolomit enthält; 5 Proc. Kieselsäure würden einen reinen Kalkstein nicht so stark hydraulisch machen können. Dagegen leistet diese kleine Menge Kieselsäure hier einen besondern Dienst, indem sie den Kalk, der wie erwähnt bei einem Magnesiacement an Kohlensäure gebunden bleiben muss, eine schädliche Wirkung auszuüben verhindert für den Fall, dass derselbe bei zu starkem Brennen in den Cement gekommen ist. Berechnet man nach den Angaben von Rivot und Chatonnay die Kalkmenge, welche mit Kieselsäure und Thonerde eine hydraulische Verbindung eingeht und rechnet man der Thonerde das Eisenoxyd zu, das beim Glühen des Kalksteins von Carigeract aus dem kohlensauen Eisenoxydul entsteht, so findet man, dass diese hydraulische Masse bestehen muss aus

Kieselerde	. 5,6 Proc.
Thonerde	. 2,1 "
Eisenoxyd	. 6,0 "
Kalk . .	. 6,7 "
	<hr/> 20,4 Proc.

Es können also von den 12 Proc. Kalk, die sich bei übermässigem Brennen in diesem Kalksteine bilden können, nur 5,3 Proc. kaustisch bleiben, deren schädlicher Einfluss ganz unmerklich ist. Die guten Eigenschaften des Cements von Carigeract rühren also her 1) von 29,1 Proc. kaustischer Magnesia und 2) von 20 Proc. der hydraulischen Masse gewöhnlicher Cemente, die vollständig ungenügend sein müssen, um aus einem Kalkstein Cement zu bilden, hier aber die Wirkung der Magnesia unterstützen.

A. von Kripp<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Abhandlung über die Mergelkalke zu Häring in Tyrol und ihre Anwendbarkeit zu hydraulischem Mörtel. Das Hangende der dortigen Kohlenflötze ist bituminöser Kalk, darauf liegt ein mächtiges Mergellager, das nächst dem Kalk von Bitumen leicht braun gefärbt ist (Nr. 1) und dann allmählig in ein feinkörniges Gestein von grünlichgrauer Farbe (Nr. 2) übergeht. Diese Schicht liefert das Material zum hydraulischen Kalke. Gegen Tage zu ist das Gestein feinkörnig und hellgrau. Die chemische Zusammensetzung dieser drei Schichten geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

---

1) A. v. Kripp, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1865 No. 40 u. 41; Chem. Centralbl. 1866 p. 49—63.



	Bitumi- nöser Kalk	Mergelschiefer		
		No. 1.	No. 2. (hydraul. Kalk)	No. 3.
A.				
In Salzsäure unlöslicher Rückstand (Thon) . . .	0,33	17,58	22,51	28,66
Kohlensaurer Kalk . . .	93,09	74,53	66,20	57,85
Kohlensaure Magnesia . . .	3,32	3,63	4,44	5,44
Thonerde . . . . .	—	1,38	2,31	3,88
Eisenoxyd . . . . .	—	0,54	1,68	2,19
Kali . . . . .	{ nicht	{ nicht	0,16	{ nicht
Natron . . . . .	{ bestimmt	{ bestimmt	0,05	{ bestimmt
Phosphorsäure . . . . .	—	—	0,07	{ do.
Schwefelsäure . . . . .	—	—	0,05	{ do.
Wasser . . . . .	—	—	1,87	{ do.
Organische Substanz und Verlust . . . . .	{ 1,06	{ 2,13	0,66	{ 2,04
Phosphorsaurer Kalk . . .	0,50	—	—	—
Kohlensaures Eisenoxydul	0,36	—	—	—
Bitumen . . . . .	1,34	—	—	—
B. Der Rückstand (Thon) enthält:	100,00	99,79	100,00	100,06
Quarzsand . . . . .	—	6,05	9,55	10,61
Gebundene Kieselerde . . .	—	6,76	8,60	11,51
Thonerde . . . . .	—	2,33	2,42	3,32
Eisenoxyd . . . . .	—	1,22	0,54	1,13
Kalk . . . . .	—	0,42	0,38	0,59
Magnesia . . . . .	—	0,21	0,17	0,32
Kali . . . . .	—	{	0,78	{
Natron . . . . .	—	{ 0,59	0,22	{ 1,18
C. Die Bestandtheile des in Salzsäure löslichen und des unlöslichen Theiles summiert:	—	17,58	22,16	28,66
Kieselerde . . . . .	—	12,81	18,15	22,11
Kohlensaurer Kalk . . . . .	—	74,53	66,20	57,85
Kohlensaure Magnesia . . .	—	3,63	4,44	5,44
Thonerde . . . . .	—	3,71	4,73	7,20
Eisenoxyd . . . . .	—	1,76	2,22	3,32
Kalk . . . . .	—	0,42	0,39	0,60
Magnesia . . . . .	—	0,21	0,17	0,32
Kali . . . . .	—	{	0,95	{
Natron . . . . .	—	{ 0,59	0,27	{ 1,18
Wasser u. organ. Substanzen	—	2,13	1,87	2,04
	—	99,79	99,39	100,06

Aus der Tabelle A ersieht man, dass das ganze über dem bituminösen Kalke liegende Mergellager (Nr. 1, 2, 3) eine grosse Regel-

mässigkeit in der Vertheilung seiner Bestandtheile und ziemlich proportionelle Verhältnisse zeigt. Der Gehalt an Thon, kohlensaurer Kalkerde, Thonerde und Eisenoxyd nimmt von der Tiefe gegen Tag in dem Maasse zu, als der Gehalt an kohlensaurer Kalkerde abnimmt. Diese Thatsache beweist, dass die Bildung dieses Sediment-Gesteins in einem Zustande grosser Ruhe stattgefunden habe, welche den in den tertiären Gewässern zugeführten Stoffen ein ungestörtes Absetzen gestattet haben mag. Dass der Thongehalt gegen die Tiefe zu abnimmt, dürfte einerseits in der zunehmenden Verwitterbarkeit der benachbarten Uebergangsgebirge, andererseits aber in der physikalischen Eigenschaft des feinen, schlammartigen und glimmerreichen Thones, sich lange suspendirt zu erhalten und erst zuletzt sich niederzuschlagen, seine Ursache haben. Aus der Tabelle B ergibt sich, dass der Quarzsand und die Kieselerde der Silicate nahezu in gleichen Theilen vorhanden sind, und dass das Silicat in Salzsäure entweder nicht ganz unzersetztbar oder dass unverbundene Thonerde vorhanden ist, da sich die Hälfte dieser letzteren in der salzsauren Lösung vorfindet. Die Tabelle C endlich zeigt, dass die Mergelschicht Nr. 2 — das Material für die hydraulische Kalkfabrikation — mit unwesentlichen Differenzen das arithmetische Mittel zwischen den Schichten Nr. 1 und Nr. 3 darstellt, und dass daher eine Mengung dieser zwei letzteren Schichten zu gleichen Theilen zu ebenso guten Resultaten führen sollte, wie sie mit Nr. 2 erreicht werden, indem die Verbindungszustände, worin sich die maassgebenden Bestandtheile befinden, bei allen drei Sorten dieselben sind.

Nachdem man durch diese Untersuchungen zu einem allgemeinen Ueberblicke der *chemischen Constitution der vorliegenden Mergel* gelangt war, unterzog man dieselben einigen praktischen Versuchen im kleineren Maassstabe, wozu der Probirmuffelofen verwendet wurde, in dem die Temperatur nach Erforderniss regulirt werden konnte. *Zuerst* wurden alle drei Sorten in beiläufig einen Zoll grossen Stücken auf grossen Röstscherben in die Muffel gebracht und einer gewissen Hitze so lange ausgesetzt, bis die Stücke zwar durchgebrannt, aber nicht aller Kohlensäure beraubt waren. In einem *zweiten* Versuche wurden frische Stücke von derselben Grösse so lange gebrannt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war, was schwer und nur nach langem Brennen zu erreichen war. Endlich wurde in einem *dritten* Brande eine andere Partie im Gebläseofen einer solchen Temperatur ausgesetzt, dass die Ränder zum Schmelzen kamen, was aber bei Mergel Nr. 1 nicht gelang, der dabei in kleine leicht zerreibliche Stückchen zerfiel. Sämmtliche neun Probeposten wurden fein gepulvert, dann mit Wasser zu einem Brei anzumachen und in Ballen zu formen gesucht, welche in Wasser gelegt



wurden. Bei der Behandlung mit Wasser zeigten sich nun folgende Erscheinungen:

Mergel Nr. 1 a. Die schwach gebrannte Probe — aus der nicht alle Kohlensäure entfernt war — erwärmte sich ziemlich stark mit Wasser und erstarrte schnell zu einer grusigen Masse, die sich nicht mehr zu einem Ballen formen liess. b. Die stärker gebrannte Sorte erhitzte sich noch mehr mit Wasser und erstarrte augenblicklich zu einem steinharten Kuchen. Zu bemerken ist, dass auch hier noch etwas Kohlensäure vorhanden war. c. Die dritte zu Pulver gebrannte Sorte, die keine Spur von Kohlensäure mehr enthielt, erhitzte sich sehr stark und verhielt sich ähnlich wie a. Da man in diesem ohnehin mehr grobkörnigeren Mergel Nr. 1 im gepulverten Zustande mit der Loupe viel grössere Quarkörner entdecken konnte, so wurde eine Partie des rohen Mergels fein zerrieben, dann mit Wasser zu Ballen geformt und neuerdings gebrannt. Nun zog das Pulver an — obwohl sehr langsam —, erreichte nach ungefähr 14 Tagen eine ziemliche Härte und gab am Ende einen gut erhärteten Mörtel.

Mergel Nr. 2 a'. Die schwach gebrannte Probe erwärmte sich nicht mit Wasser, der daraus geformte Ballen nahm einige Consistenz an, blieb aber längere Zeit weich und erhärtete sehr langsam. b'. Die stärker gebrannte Sorte erwärmte sich wenig mit Wasser und war nach einigen Minuten schon so hart, dass ein Druck mit dem Fingernagel nur eine schwache Spur hinterliess. Nach  $1\frac{1}{2}$  Jahr langem Liegen in Wasser war dieser Ballen so fest, dass ihn nur ein Hammerschlag in zwei Theile zu brechen vermochte, die auch ausser dem Wasser nichts von ihrer Festigkeit verloren. Portlandcement kann nicht härter werden. c'. Die schlackig gebrannte Probe dieses Mergels Nr. 2 erwärmte sich nicht mit Wasser, zog zwar etwas langsamer an, wurde aber zuletzt ebenso fest, ja noch viel dichter, als die Probe b'. Nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren an die Luft gebracht, nahm der Ballen selbst von harten Gegenständen keinen Eindruck mehr an, veränderte aber nach einigen Tagen schon seine dunkelgraue Farbe in Lichtgrau und liess sich dann mit der Hand zerbröckeln. Der Unterschied zwischen b' und c' ist demnach in Bezug ihres Verhaltens so wie auch im äusseren Ansehen sehr auffallend. b' hat erhärtet eine gelbliche Farbe, die im Wasser und an der Luft unverändert bleibt; c' hingegen ist im Wasser dunkelgrau und wird an der Luft hellgrau. Die Bruchflächen von b' sind uneben, zackig und bei Weitem nicht so feinkörnig, wie die der Probe c', welche ein ausserordentlich dichtes und feines Gefüge mit mehr muschelartigem Bruche zeigt. Diese Erscheinungen haben theils chemische, theils physikalische Ursachen. Das Glasigbrennen hat die Bildung von Eisenoxydulsilicat zur Folge, daher die dunkle Farbe und die Verwitterbarkeit an der Luft, deren Kohlensäuregehalt

dieses, wie es scheint, in trockener Luft höchst unbeständige Silicat in kurzer Zeit zu zersetzen im Stande ist. Dagegen lässt sich ein verglastes Produkt viel feiner pulvern und die Form der Pulvertheilchen gestattet eine viel innigere Verbindung unter denselben, was durch die grosse Dichtigkeit der Probe c' bestätigt ist.

Mergel Nr. 3 a''. Die schwach gebrannte Probe, sowie auch die stärker gebrannte b'' erwärmen sich nicht mit Wasser und gaben ein Produkt, das wol etwas anzog, aber keine Festigkeit erlangte. Die schlackig gebrannte Probe c'' nahm gar keine Consistenz mehr im Wasser an. Dagegen erhielt man aus einer Partie dieses Mergels, die in der höchsten Ofentemperatur eingetragen und nach  $1\frac{1}{2}$  Stunde wieder herausgenommen wurde, ein Produkt von mittelmässiger Härte. In einem weiteren Versuche wurden gleiche Theile von Nr. 1 und Nr. 3 — nachdem sie vorher fein gepulvert, mit Wasser zu einem Brei angemacht und zu kleinen Kugeln geformt worden — so lange gebrannt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war. Man erhielt so einen gut und schnell erhärtenden hydraulischen Kalk, der aber doch die Qualität von Nr. 2 b' nicht erreichte. Ueberdies versuchte man durch Mengen der Mergelsorte Nr. 1 mit Quarzpulver im Verhältniss von 100:12, und des Mergels Nr. 3 mit gepulvertem Kalk im Verhältniss von 100:10 und Brennen dieser Gemenge Cemente darzustellen. Man erhielt auf diese Weise aus beiden Mergeln hydraulische Kalke, die wol langsam anzogen, aber am Ende doch brauchbare Produkte lieferten.

Die Erklärung für diese Erscheinungen — für die meisten wenigstens — finden sich nach dem Verf. in Folgendem: Kieselerde und Kalk sind die Stoffe, welche durch ihre allmälige Verbindung zu einem Silicate hauptsächlich das Erhärten der hydraulischen Mörtel im Wasser, wovon stets ein bestimmter Theil in die Verbindung eintritt, veranlassen. Es geben demnach sämtliche Gesteine, die im natürlichen Zustande kohlensauren Kalk und Thon enthalten, nach dem Brennen mehr oder weniger im Wasser erhärtende Mörtel, wenn der Thon- oder der Kalkgehalt eine gewisse Grenze nicht übersteigt. Ebenso erlangen künstliche Gemenge von Thon oder blossen Quarz mit Kalk nach dem Brennen hydraulische Eigenschaften. Gepulverter Opal giebt mit Aetzkalk schon ohne vorheriges Brennen ein im Wasser erhärtendes Produkt, was beim gepulverten Quarz nicht der Fall ist. Der Grund liegt in der grossen Cohärenz des Quarzes — seiner kleinsten Theile — welche durch Glühen erst geschwächt werden muss, während die Kieselerde des Opals sich ähnlich der chemisch präparirten Kieselerde, d. h. viel weniger cohärent verhält. Glüht man z. B. 3 Th. Quarz mit 1 Th. Kalk, wodurch der Verbindungszustand eines sauren Silicates erzielt und die Kieselsäure aufgeschlossen wird, so wird die Cohärenz



der Kieselerde noch vollständiger gestört, als wenn man den Quarz bloß für sich glüht. Mengt man nun dieses Glühprodukt im Verhältniss von 6 : 1 mit Kalk, so erlangt diese Masse nach 4—5 Monaten im Wasser eine Härte wie Marmor. Fein gepulverter Feldspath mit kaustischem Kalk gemischt, erhärtet ebenfalls nach längerem Liegen im Wasser. Noch fester wird die Masse, wenn der Feldspath zuvor geglüht wird, denn die Verbindungsfähigkeit der Kieselerde mit Kalk wird vermehrt, je mehr die Cohärenz des ersteren geschwächt wird, was man eben durch Glühen erreicht. Ausgezeichnete künstliche hydraulische Kalke erhält man, wenn 20—25 Proc. Quarz oder feiner Quarzsand mit 80—75 Proc. Kalk im gepulverten Zustande innig gemengt und mässig gebrannt werden. Der als der vorzüglichste hydraulische Kalk anerkannte ist der Portland-Cement, der in England durch Brennen von Thon aus dem Medwayflusse mit Kreide dargestellt wird. Ferner liefern noch Material zu Cementen Steinkohlenasche und vulkanische Gesteine, wie Trass, Puzzuolanderde etc., welche die Kieselerde bereits im aufgeschlossenen Zustande enthalten, wozu auch manche saure Hohofenschlacken gerechnet werden können, die nicht selten treffliche Cemente geben, wenn nämlich ihre Kieselerde nicht schon mit zu viel Kalk oder anderen Basen gesättigt ist. Alle die letztgenannten Materialien müssen mit einer bestimmten, durch die Analyse oder durch die Erfahrung ausgemittelten Menge von kaustischem Kalk gemengt werden, während wir in unseren Mergeln die zum Erkalten nöthigen Bestandtheile — Thon und Kalk — bereits im natürlichen Zustande vor uns haben. Die Bestandtheile des Thones sind in den verschiedenen Mergeln sehr ungleich beschaffen; in der Regel enthalten sie viel freie Kieselerde als Quarzsand beigemengt und nur wenige Kieselerde ist mit den Basen verbunden. Die Häringer Mergel enthalten die Hälfte der Kieselerde im gebundenen Zustande, was ein für Mergel ziemlich günstiges Verhältniss ist, da eben von der Zusammensetzung ihres thonigen Bestandtheiles die Güte des hydraulischen Kalkes abhängt, wofür uns der ausgezeichnete Portland-Cement den Beweis liefert, in welchem beinahe sämtliche Kieselerde mit Basen verbunden erscheint. Dieser Verbindungszustand ist aber auch die Ursache, warum Mergel ganz gleichen Thongehaltes — in quantitativer Hinsicht — sehr verschiedene Resultate geben können. Vor Allem soll die Kieselerde des thonigen Bestandtheiles der Mergel in einem Zustande vorhanden sein, dass sie nicht schon während des Brennens an den Kalk treten kann, da dieser Process erst im Wasser vor sich gehen darf und aus dieser Reaktion das Erhärten resultirt. Zu Alkalien, Thonerde, Eisenoxyd hat die Kieselerde bei hoher Temperatur die grössere Verwandtschaft, als zum Kalk, und es muss demnach die Kieselerde im thonigen Bestandtheile der Mergel mit solchen

Basen hinlänglich gesättigt sein. Die Verwandtschaft der Kieselerde zu den Salzbasen ist so gering, dass sie auf nassem Wege selbst durch die schwache Kohlensäure aus ihren Verbindungen verdrängt wird, und nur ihrer eigenthümlichen Cohärenz ist es zuzuschreiben, dass ihre Verbindungen im trockenen Zustande den stärksten Säuren widerstehen. Besonders innig ist ihre Verbindung mit der Thonerde, obwohl dieselbe zu den schwächsten Basen gehört, und da die Kieselerde sich stets energischer mit mehr Basen, als mit einer, und in der Regel zu Doppelsalzen verbindet, da ferner die Thonerde je nach Umständen sowohl als Säure wie als Base auftreten kann — als Säure in Gegenwart von stärkeren und überhaupt bei Ueberschuss von anderen Basen — so erklärt sich auch, warum die Thonerde als ein für die hydraulischen Kalke so wichtiger Stoff anerkannt ist. Allerdings sind die Ansichten über die Rolle, welche die Thonerde beim Erhärten der hydraulischen Kalke spielt, nicht ganz übereinstimmend. Der Behauptung, dass die Thonerde bei erhöhter Temperatur basischer wird, entgegengesetzt der Kieselerde, deren Energie als Säure bei erhöhter Temperatur zunimmt, scheint die Thatsache zu widersprechen, dass man durch Brennen eines Gemenges von Thonerde, Kalk und Alkalien eine im Wasser stark erhärtende Masse erhalten kann, dass somit die Kieselerde in den Cementen zum Theil durch Thonerde — ja sogar durch Eisenoxyd — vertreten werden kann. In jedem Falle steht es fest, dass die Thonerde die Kieselerde in ihren Reaktionen auf andere Stoffe kräftig unterstützt, und ihre werthvollste Wirkung beim Erhärtungsprocesse mag wol sicher nur die sein, dass sie die Geschmeidigkeit der Masse ausserordentlich erhöht und am wesentlichsten zum *schnellen* Erhärten beiträgt, was bei hydraulischen Mörteln stets ein Haupterforderniss ist. Da oben gezeigt wurde, dass man aus Kieselerde und Kalk allein, ohne Thonerde — eine zwar langsam in Wasser erhärtende, aber am Ende marmorharte Masse erhält, so darf man die Wirkung der Thonerde bezüglich der Festigkeit der hydraulischen Kalke nicht zu hoch anschlagen, ja ein Uebermaass derselben — besonders in Fällen, wo sie nicht durchaus einen Bestandtheil des natürlichen Silicates (des Thones) ausmacht — kann sogar schädlich werden, da derjenige Theil, der nicht in Verbindung eingeht, als unthätiger Stoff nur störend wirken würde. Das Eisenoxyd ist bis zu einer gewissen Grenze, etwa 6—8 Proc., ganz zweckmässig, sollte aber diese Ziffer nicht viel übersteigen. Ein Magnesiagehalt im thonigen Bestandtheile ist nicht vortheilhaft, weil diese zur Kieselerde die stärkste Verwandtschaft hat, daher schwer zersetzbar ist. Dagegen erhärten magnesiafreie Silicate mit dolomitischen Kalken, oder noch besser mit Magnesia allein, stärker als mit Kalk.

Ein Gehalt an Alkalien ist dem schnellen Erhärten sehr förder-



lich, indem sie sich in Wasser lösen und ihre Stellung zur Kieselerde gänzlich dem Kalk überlassen. Sind nämlich die Alkalien nach dem Brennen eines Mergels im Contacte mit der Kieselerde, so wird das Silicat nothwendig reagiren, sobald der gebrannte Kalk mit Wasser in Berührung kommt. Diese Reaktionen werden um so schneller und inniger vor sich gehen, je mehr die reagirenden Stoffe zur Substitution durch Kalk geneigt sind, wozu besonders die Alkalien gehören. Ueberdies wird ein Thon mit Alkaliengehalt, besonders mit Natron, leichter zum Schmelzen gebracht, was oft, obwol nicht bei unseren Mergeln, wünschenswerth ist. v. Pettenkofer hat aus diesem Grunde vorgeschlagen, alkalienarme Mergel zuerst ganz leicht zu brennen, so, dass noch kein Kalk aufgeschlossen ist, sie dann mit kohlensaurer Natronlösung zu befeuchten und erst jetzt fertig zu brennen. Hydraulischen Kalken, die ausser dem Wasser verwendet werden, ist jedoch ein Gehalt an Natron minder gut, als an Kali, weil das kohlensaurer Natron leicht efflorescirt. Ein Gypsgehalt in den Mergeln befördert wol das Erhärten, dürfte aber mit der Zeit, da er im Wasser nicht unlöslich ist, eher zur Zersetzung als zur Conservirung des Wassermörtels beitragen. Sind nun die oben erwähnten Stoffe im richtigen Verhältniss und Verbindungszustande in den Mergeln vorhanden, so wird beim Brennen derselben die Kohlensäure ausgetrieben und der in Folge dessen entstehende Aetzkalk wirkt, ohne dass er sich mit Kieselerde verbindet, zerlegend auf die Bestandtheile des Thones, indem er die Cohärenz des Quarzsandes und die innige Verbindung der mit der Thonerde, dem Eisenoxyd, den Alkalien chemisch gebundenen Kieselerde lockert. Wird dann der gebrannte Mergel ins Wasser gebracht, so wird der Stofftausch oder die Substitution durch Kalkerde beginnen, indem die Kalkerde zum Theil oder gänzlich an die Stelle der Thonerde, des Eisenoxydes und der Alkalien zur Kieselerde tritt; die Alkalien als lösliche Bestandtheile werden ausgeschieden; die unlöslichen, wie Thonerde, Eisenoxyd etc. bleiben und gehen mit dem Kalksilicate basische Doppelverbindungen ein. Es ist übrigens einleuchtend, dass ein Uebermaass solcher den Kalk auf nassem Wege substituierenden Basen, besonders des Eisenoxydes, schädlich sein würde, indem ein durch Brennen aufgeschlossenes Silicat mit vorwaltendem Eisenoxyd wol auf den Kalk reagiren kann, mit Ausscheidung von Eisenoxyd, das sich aber dann mechanisch, daher störend, zwischen die reagirenden Stoffe lagern müsste.

Was die Reihenfolge der Reaktionen beim Erhärten anbelangt, so beginnen dieselben mit der Aufnahme des Wassers, worauf die Erhärtung in Folge der chemischen Verbindung von Aetzkalk mit hydratisirter Kieselerde oder mit den bereits vorhandenen hydratisirten Silicaten beginnt, wobei zu bemerken kommt, dass die Wasseraufnahme

stets früher beendet ist, als die Erhärtung. Gleichzeitig und noch nach der Erhärtung wird aber auch Kohlensäure gebunden, die mit dem überschüssigen Aetzkalke zusammentritt, welche Reaktion die Erhärtung wesentlich unterstützt. Eine weitere ganz eigenthümliche Verbindung, nämlich die eines basischen Kalkcarbonates mit Kalkhydrat, kann auftreten, wenn ein kalkreicher Mergel mässig gebrannt wird, so dass nur ein Theil der Kohlensäure entweicht. Dann bleibt eben dieses basische Kalkcarbonat zurück, das im Verein mit dem durch die Behandlung mit Wasser entstehenden Kalkhydrate ein sehr rasches Anziehen des Pulvers veranlasst. Dies giebt uns den Aufschluss über das interessante Verhalten des Mergels Nr. 1 b, der schnell zur steinharten Masse erstarrte. Allerdings muss hier bemerkt werden, dass bei diesem Versuche zufällig diejenige Brennhitze getroffen sein musste, die basisches Kalkcarbonat und Kalkhydrat genau in solchen Verhältnissen entstehen liess, bei welchen allein eine so rapide Reaktion möglich wurde, da später wiederholte Versuche mit dieser Mergelsorte diese Erscheinungen nicht mehr zeigten, sondern nur das Verhalten a, das bei jeder Probe ziemlich gleich blieb. Einige Kalke erwärmen sich beim Erhärten, andere nicht, was theils von viel überschüssigem Aetzkalk und theils von der Temperatur beim Brennen bedingt wird. Dieses Erwärmen wird durch den schnellen Uebergang des freien Kalkes in Kalkhydrat veranlasst, was aber stets nachtheilig ist, weil durch die schnelle Wasseraufnahme, wodurch ein augenblickliches Festwerden eintritt, und durch das Erwärmen die Masse zuerst ausgedehnt, beim Erkalten aber wieder zusammengezogen wird, ein Verhalten, das die praktische Anwendung solcher Kalke zu Mörtel geradezu unmöglich macht. Bei solchen Kalken, wo das Wasser zuerst an die Silicate tritt, findet keine Erhitzung statt und die bis zum nahen Schmelzen gebrannten Cemente ziehen eben deshalb langsamer an, weil der freie Kalk durch eine glasige Umhüllung vor der schnellen Einwirkung des Wassers geschützt ist, wofür man den Beweis aus der Probe Nr. 2 c' entnehmen kann. Darin liegt aber auch die Ursache, warum die hydraulischen Kalke aus unseren deutschen Mergeln, die nicht bis zum Verglasen gebrannt werden dürfen, viel rascher verderben, wenn sie einige Zeit an der Luft, besonders in Pulverform, gelegen haben, als die verglasten englischen Portland-Cemente. Durch die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure aus der Atmosphäre bildet sich nämlich Kalk, Hydrocarbonat mit überschüssigem Kalkhydrat, welches letztere mit der aufgeschlossenen Kieselerde allmählig in Verbindung tritt und dadurch der späteren Silicatbildung, die im Wasser das Erhärten veranlassen soll, bedeutenden Eintrag thut. Solcher an der Luft verderbener Kalk wird durch erneutes Brennen nicht wieder hergestellt, weil das bereits gebildete Kalksilicat nicht mehr zersetzt werden kann. Die



Kohlensäure ist es aber auch, welche die hydraulischen Mörtel im Wasser vor allmäliger Lösung und Lockerung schützt, da, wie in dem Versuche nachgewiesen worden, der kiesel-saure Kalk im Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die Kohlensäure überzieht nämlich, vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Kalk, das Mauerwerk mit einer Schicht von kohlensaurem Kalk, den man stets an der Aussenseite des Mörtels in grösserer Menge finden wird, als im Inneren. Beim fortschreitenden Erhärten beobachtet man stets um die Ballen weissliche Wolken von Kalkmilch, die vom überschüssigen Aetzkalk herrührt, welcher sich um so länger ausscheidet, je schwächer die gegenseitige Einwirkung der Kieselerde auf den Kalk ist, also je langsamer das Erhärten vor sich geht. Einige, besonders französische Chemiker, nehmen als Ursache der Erhärtung die Hydratisirung der vorhandenen Silicate an, welcher Annahme aber die Thatsache widerspricht, dass Kalke, die den Erhärtungsprocess vollkommen durchgemacht, wenn ihnen durch Erhitzen das Wasser genommen wird, nicht wieder im Wasser erhärten, wie dies wol beim Gyps der Fall ist. Feichtinger<sup>1)</sup> hat auch direct nachgewiesen, dass mit der fortschreitenden Erhärtung die Menge Kieselerde, die durch Auflösungen von kohlensauren Alkalien ausziehbar ist, abnimmt, und dadurch bestätigt, dass die Kieselerde sich nach und nach mit Kalk sättigt und auf diese Weise die Erhärtung des hydraulischen Mörtels vor sich geht.

Um zur Kenntniss der chemischen Constitution der Mergel *im gebrannten Zustande* zu gelangen, wurden die Proben b' und c' des Mergels Nr. 2 untersucht. c' unterscheidet sich von b' durch einen etwas geringeren Wasser- und Kohlensäuregehalt und auch dadurch, dass die Hälfte des Eisens im Zustande des Oxyduls vorhanden war, wovon in c' keine Spur sich zeigte. b' enthält:

21,48	aufgeschlossene Kieselerde
2,94	(unzersetzten Thon)
6,45	Thonerde
2,80	Eisenoxyd
56,73	Kalk
3,04	Magnesia
1,32	Kali
0,31	Natron
2,06	Wasser
3,15	Kohlensäure
100,28	

}<sup>2)</sup>

1) Jahresbericht 1864 p. 267.

2) Diese 5 Proc. zusammen an Kohlensäure und Wasser wurden aus der Atmosphäre während der kurzen Zeit des Liegens an der Luft vor der Analyse aufgenommen.

Da also zwischen  $b'$  und  $c'$  in quantitativer Beziehung kein wesentlicher Unterschied stattfindet, so kann das langsame Erhärten und die Unhaltbarkeit der schlackig gebrannten Probe  $c'$  an der Luft nur darin seinen Grund haben, dass durch die höhere Brenntemperatur bereits im Feuer zu viel Kieselerde mit Kalk in Verbindung trat, welcher Umstand, im Vereine mit dem entstandenen unbeständigen Eisenoxydsilicate, die Zersetzung durch die Agentien der Atmosphäre einleitete. Wäre auch in den vorliegenden Mergeln alle Kieselerde an Basen gebunden, wie im Thone des Portland-Cementes, wäre also in den Mergeln nicht so viel freier Quarzsand vorhanden, so würde der thonige Bestandtheil bei einer viel niedrigeren Temperatur zum Schmelzen kommen, ohne dass ein Theil der Kieselerde bereits im Feuer mit Kalk sich verbinden würde. In diesem Falle hat dann das Schlackigbrennen, wie v. Pettenkofer an dem Portland-Cement gezeigt hat, grosse Vortheile. Diese bis zum sinternden Schmelzen gebrannten Cemente lassen sich nämlich allerdings schwierig, aber viel feiner, und zwar dem Glase ähnlich, blätterig in unregelmässig geformte viereckige Theilchen pulvern, die dann mit Wasser angemacht einen ausserordentlich dichten und kompakten Zustand erreichen. In einem und demselben Volumen eines nicht verglasten Mergelcementes und eines verglasten Portland-Cementes fand man in letzterem bedeutend mehr bindendes Material, indem ein gewisses Volumen des ersteren 17,529 und das gleiche Volum des letzteren 31,788 Grm. wog, d. h. die Gewichte gleicher Volumina verhielten sich wie 1:1,813. Dagegen waren die specifischen Gewichte wie 1:1,120, wonach sich die Volumina wie 17,529:19,634 hätten verhalten sollen. Aus dieser Dichte und Form der Pulvertheilchen erklärt v. Pettenkofer nebst den chemischen Vorzügen die Güte des schlackiggebrannten Portland-Cementes im Vergleich mit unseren unverglasten Mergelcementen, deren Pulverform im Gegentheil eine sandkörnige ist, mit folgenden Worten: „Die Cohäsion, welche nur Adhäsion zwischen homogenen kleinsten Theilen ist, nimmt als eine rein physikalische Anziehung nicht in einem einfach progressiven Verhältniss zu und ab, sondern wenigstens im quadratischen; und in allen Fällen, wo mit pulverförmigen Körpern chemische Processe vor sich gehen, deren Endresultat wieder ein fester Körper ist, hängt die Cohärenz des neugebildeten wesentlich von der Form und Cohärenz des Pulvers ab.“ Dieses bis zum nahen Schmelzen getriebene Brennen hat ferner zur Folge, dass der Aetzkalk von einer glasigen Decke umhüllt wird, was selbst auf den Geschmack des Cementes seines Einfluss äussert, der kaum merklich alkalisirt ist. Die englischen Bauleute kosten auch vor dem Ankaufe die Cemente und verwerfen die alkalisch schmeckenden, weil ihnen eben die glasige Decke fehlt. Ueber dieses Glasigbrennen muss jedoch bemerkt wer-



den, dass darunter nicht etwa ein Brennen bis zur vollständigen Verschlackung, sondern nur die Erzielung einer gesinterten porösen, dem Bimsstein ähnlichen Masse verstanden werden darf, weil ganz glasige Produkte in der Regel an der Luft zu Pulver zerfallen, das nicht erhärtet. Wird angenommen, dass der Mergel Nr. 2 durch das Brennen sämtliche Kieselerde an Thonerde, Eisenoxyd, Kali und Natron gebunden enthält und für die Substitution von Kalk vorbereitet wurde, so haben wir nahezu ein neutrales Silicat (1:3), indem sich der Sauerstoff der Basen zu dem Sauerstoff der Kieselerde wie 1:2,723 verhält. In den Portland-Cementen ist dieses Verhältniss ungefähr wie 1:2, also die Kieselerde noch mehr mit Basen gesättigt, woraus v. Pettenkofer den Beweis für die Thatsache ableitet, dass chemische Neubildungen leichter und inniger von statten gehen, wenn sie durch Substitution geschehen können, als wenn sie durch directe Vereinigung erfolgen müssen.

Der Thongehalt ist es daher, was wiederholt bemerkt wird, welcher die Qualität eines hydraulischen Mörtels bedingt. Unter diesem Thongehalt wird verstanden: 1) sein quantitatives Verhältniss und der Verbindungszustand seiner Kieselerde mit den Basen: ob mehr oder weniger Quarzsand oder gebundene Kieselerde; 2) die physikalischen Eigenschaften: ob dieser thonige Bestandtheil gröber oder feiner, cohärenter oder lockerer, innig oder weniger innig und gleichförmig in der ganzen Masse mit dem kohlen sauren Kalk gemengt ist. Diese Homogenität ist ein Haupterforderniss; um sie nöthigenfalls durch mechanische Hilfsmittel herbeizuführen, dürfen in wichtigen Fällen keine Kosten gespart werden. Vom zweckmässig ausgeführten Brennen hängt der weitere Erfolg der Anwendbarkeit ab, indem durch fehlerhaftes Vorgehen hierbei Mergel von der günstigsten Zusammensetzung schlechte Mörtel liefern können. Specielle Regeln lassen sich darüber nicht aufstellen und nur mehrfache Versuche können zur entsprechenden Behandlung im Feuer hinleiten. Ein häufig vorkommender Fehler beim Brennen ist, dass man die Kalke in zu grossen Stücken brennt, was eine ungleichförmige Zersetzung und somit Differenzen im Verbindungs- oder wenigstens im Aggregationszustande zur Folge hat. Im Allgemeinen lässt sich nur sagen, dass Mergel mit weniger als 20 Proc. Thon langsam und nicht zu stark gebrannt werden sollen, damit sich nicht schon auf trockenem Wege die wenige Kieselerde mit Kalk sättigt und damit noch etwas Kohlensäure zurückbleibt, die ein anfänglich schnelles Anziehen begünstigt, was bei thonarmen Mergeln oft zur Unterstützung der späteren Reaction des Silicates wünschenswerth ist. Mergel mit beiläufig 30 Proc. Thon und darüber sollen kurz, aber im raschen Feuer gebrannt werden. Vielfache Erfahrungen haben erwiesen, dass Mergel mit einem Thongehalte von 22—25 Proc.

die besten hydraulischen Mörtel insofern liefern, als ihr zweckmässiges Brennen am leichtesten gelingt und ihre Behandlung im Wasser, gleichviel ob etwas stärker oder schwächer gebrannt, die wenigsten Schwierigkeiten bietet. Ebenso gut erhärtende Mörtel geben auch oft Mergel von grösserem oder geringerem Thongehalte; nur ist bei solchen die Grenze zwischen dem zu viel und zu wenig Brennen schwieriger zu treffen. Der Grund liegt in dem Umstande, dass etwas Kalk bei noch so vorsichtigem Brennen stets im Feuer schon chemisch mit der Kiesel-erde in Verbindung tritt, und dieser für die nachherige Reaktion im Wasser verlorene Antheil an kieselsaurem Kalke wird um so fühlbarer werden, je mehr sich der Thongehalt von ca. 25 Proc. entfernt, da das zum geeigneten Erhärten geeignetste Produkt erfahrungsgemäss an eine gewisse Formel von ziemlich constantem Verhältnisse zwischen Kiesel-erde und Kalk gebunden ist. Uebrigens lässt sich aus den Mergelproben No. 1 und 3 entnehmen, dass ein entsprechender Thongehalt und zweckmässiges Brennen nicht immer hinreichen, sondern dass ein physikalischer Zustand, ein Nebeneinanderlagern der kleinsten Theile, in vielen Fällen den Erfolg vereiteln werden. Ein Brennen bis zum porösen Zusammensintern wäre bei Mergeln nur dann vortheilhaft, wenn der ganze Kieselerdegehalt im gebundenen Zustande vorhanden wäre, wie im Thone des Portlandcements, was leider selten vorzukommen scheint, indem in der Regel mehr als die Hälfte derselben als Quarzsand beigemengt ist. Dieser Quarzsand würde sich in der Schmelzhütte ganz oder zum grössten Theile wenigstens mit Kalk verbinden.

Die Verbindungszustände, worin sich die verschiedenen Bestandtheile gebrannter Mergel befinden, werden nach dem Vorausgegangenen folgende sein: Bei stärkerem Brennen erhält man ein Gemenge von Kalksilicat, Thonkalksilicat und Kalkaluminat mit vielem Aetzkalke; bei schwächerem Brennen ein Gemenge von basischem Kalkcarbonat, Kalksilicat, etwas Kalkaluminat mit wenig freiem Kalke und einer geringen Menge Thonkalksilicat. Hier kann auch bei vieler, besonders unverbundener Thonerde ein Theil derselben im unthätigen Zustande verbleiben.

Nach der im Wasser vollendeten Erhärtung ist die Zusammensetzung der das Festwerden bedingenden Verbindungen des Mergels No. 2 c. folgende. Die Probe wurde nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren aus dem Wasser genommen und enthielt:

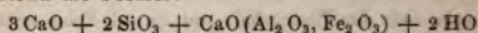
21,31	Proc. Kieselerde (mit etwas unzersetztem Thone)
6,62	„ Thonerde
2,44	„ Eisenoxyd
46,18	„ Kalk
2,01	„ Magnesia
13,91	„ Kohlensäure
3,95	„ mit den Silicaten verbundenes Wasser
2,84	„ mit freiem Kalke verbundenes Wasser
99,26	



woraus sich die Zusammensetzung ergibt:

21,31 Kieselerde	} Silicat
6,62 Thonerde	
2,44 Eisenoxyd	
19,62 Kalk	
2,01 Magnesia	
13,95 Wasser	}
31,59 Kohlensaurer Kalk	
11,68 Kalkhydrat	
99,22	

wofür annähernd die Formel:



aufgestellt werden kann.

### *Literatur über Glasfabrikation und Keramik.*

- 1) Otto Schür, Die Praxis der Hohlglasfabrikation. Ein auf mehrjährige Erfahrungen gestütztes Handbuch für Glashüttenbesitzer und Techniker. Mit 10 colorirten Tafeln. Berlin 1867 (1866), J. Springer.

Der Verf., dem technologischen Publikum bereits durch in den Zeitschriften veröffentlichte Aufsätze über Glasfabrikation bekannt, giebt in dem vorliegenden vorzüglichen Werke, welches in vieler Hinsicht die Monographie über Glas von W. Stein (Jahresbericht 1861 p. 295) ergänzt, eine (hauptsächlich für den Praktiker berechnete) Schilderung der Bedingungen der Anlage einer Glasfabrik, der Chamottebereitung, des Hafen- und Ofenbaues, der in der Glasfabrikation üblichen Utensilien, des Laboratoriums und der Glasarbeiten, des Beschickens und Anbringens des Schmelzofens, der Fabrikation von Milchglas (wozu der Verf. Bakerguanó — Jahresbericht 1862 p. 349 — in Anwendung bringt) und Wasserglas, der Arbeitswerthberechnung, der Schleiferei, des Schneidens und Versilberns, des Mattätzens u. s. w. Den Beschluss machen Rentabilitätscalculationen über den Glashüttenbetrieb mit Holz, Torf, Steinkohle, Koks oder Gas. In letzterer Beziehung ist dem Siemens'schen Regenerativ-Schmelzofen (vergl. Jahresbericht 1863 p. 402) eine ausführliche Beschreibung gewidmet.

- 2) K. Karmarsch, Handbuch der mechanischen Technologie. Vierte Auflage. Hannover 1867 (1866). II. Band.

In dem zweiten Bande der vierten Auflage seines Handbuchs giebt Karmarsch (p. 1538—1575) eine kurze Schilderung der Verfertigung und Verarbeitung des Glases, und in dem nämlichen Bande (p. 1576—1599) eine Beschreibung der Fabrikation der Thonwaaren.

## V. Gruppe.

# Technologie der Nahrungsstoffe.

### Getreide, Mehl und Stärke.

Sievers<sup>1)</sup> construirte eine Getreidedarre<sup>2)</sup>, die in den Ostseeprovinzen und den nördlichen Gouvernements Russlands vielfach und mit grossem Nutzen angewendet wird. Wir verweisen auf die von Bernhards in Mitau gelieferte und mit Abbildungen versehene Beschreibung dieser Darre. A. V. Newton<sup>3)</sup> liess sich in England als Mittheilung eine Vorrichtung zum Mühlsteinschärfen<sup>4)</sup> patentiren. Ein Schlitten ist an einem verstellbaren Rahmen mit Zahntange, Triebwerk und Mühlsteinpille so angebracht, dass durch Drehung einer einzigen Achse die Pille arbeitet und gleichzeitig auch die Reibfläche so in Bewegung gebracht werden kann, dass sie bis zu einer bestimmten Tiefe einschneidet.

A. Vogel<sup>5)</sup> stellte Versuche an über die Verschiedenheit der Asche in den einzelnen Bestandtheilen der Kartoffel. Bekanntlich ist die Vertheilung und Zusammensetzung der Asche in den einzelnen Theilen der Pflanze eine sehr verschiedene. Der Verf. hat in seinem Laboratorium durch Rabe untersuchen lassen, wie gross die Aschenmengen sind in der Trockensubstanz, dem Faserstoffe, dem Stärkemehle und in den im Wasser löslichen Bestandtheilen der Kartoffel. Die quantitative Bestimmung der Trockensubstanz ge-

1) Sievers, Dingl. Journ. CLXXIX p. 237.

2) Jahresbericht 1856 p. 188.

3) A. V. Newton, London Journ. of arts 1866 Juny p. 351; Dingl. Journ. CLXXXI p. 256.

4) Jahresbericht 1858 p. 279; 1863 p. 443; 1864 p. 362.

5) A. Vogel, Buchner's Repertor. XV p. 1; Chem. Centralbl. 1866 p. 831.



sah durch Trocknen der in dünne Scheiben geschnittenen Kartoffel bei 120°, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar war; zur Stärkebestimmung wurde die feingeriebene Kartoffel auf einem Drahtsiebe so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr von milchiger Beschaffenheit, sondern ganz klar war. Das Trocknen des durch ein Tuch ausgepressten zurückbleibenden Faserstoffs geschah bei 100° im trockenen Luftstrome, ebenso das Trocknen des abgeschiedenen Stärkemehles und des Rückstandes des abgedampften Waschwassers. Die Einäscherung der einzelnen Bestandtheile hatte in allen Fällen in einer Platinschale über der schwachen Flamme eines Gasbrenners stattgefunden. Unter „stickstoffhaltiger Substanz“ versteht der Verf. die Summe der im Wasser löslichen Bestandtheile, welche sich in den vom Stärkemehle abgegossenen und vom Faserstoffe befreiten Waschwässern befanden.

Die Resultate der mit zwei von verschiedenen Standorten bezogenen Kartoffeln angestellten Versuche waren folgende:

*Sorte I.*

Wasser . . .	77 Proc.		
Trockensubstanz	23 „	{	Stärkemehl . . . . 12,1 Proc.
			Faserstoff . . . . 6,8 „
			stickstoffhalt. Substanz 3,8 „

*Sorte II.*

Wasser . . .	74 Proc.		
Trockensubstanz	26 „	{	Stärkemehl . . . . 13,6 Proc.
			Faserstoff . . . . 6,6 „
			stickstoffhalt. Substanz 4,5 „

Die Aschengehalte der einzelnen Bestandtheile waren:

*Sorte I.*

Trockensubstanz	4,2 Proc.	{	Stärkemehl . . . . 0,58 Proc.
			Faserstoff . . . . 1,57 „
			stickstoffhalt. Substanz 1,95 „

*Sorte II.*

Trockensubstanz	3,9 Proc.	{	Stärkemehl . . . . 0,45 Proc.
			Faserstoff . . . . 1,31 „
			stickstoffhalt. Substanz 2,02 „

Der Verf. folgert aus diesen Bestimmungen, dass sich der grössere Theil der Aschenbestandtheile in den im Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanzen befinde, indem der Aschengehalt der letzteren nahezu ebenso gross ist, als der Aschengehalt des Faserstoffs und des Stärkemehls zusammen. Das verschiedene Verhalten der einzelnen Bestandtheile beim Einäschern glaubt der Verf. durch einen wechselnden Gehalt an phosphorsauren und alkalischen Substanzen bedingt. Während nämlich der Faserstoff und das Stärkemehl, namentlich der erstere, sehr leicht und ohne zu schmelzen eingäschert werden konnte,

zeigte sich die Asche der Trockensubstanz, sowie der stickstoffhaltigen Bestandtheile sehr leicht schmelzbar, wodurch der Einäscherungsprocess sehr verzögert und erschwert wurde. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure der Trockensubstanzasche ergab sich ein Gehalt von 14,7 Proc., der Phosphorsäuregehalt der Faserstoffe betrug 4,2 Proc.; in der Stärkemeblasche fanden sich nur geringe Spuren, so dass in den stickstoffhaltigen Substanzen über 2 Drittheile des ganzen Phosphorsäuregehaltes befindlich blieben. Hiermit stimmen die Resultate früherer Versuche des Verf. überein, nach welchen die in Wasser löslichen Salze bei weitem die grössere Menge, über 80 Proc. der Bestandtheile der Kartoffelasche ausmachen.

H. Vohl<sup>1)</sup> ermittelte die Bestandtheile des in den Weizenstärkefabriken abfallenden Wassers<sup>2)</sup> und stellte Versuche an über dessen Benutzung. Dieses saure Wasser, welches bekanntlich eine Quelle von grossen Inconvenienzen für jede Stärkefabrik ist, enthält nach des Verf.'s Untersuchung ausser Ammoniak noch die flüchtigen Basen Aethyl-, Triäthyl- und Propylamin, dann Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Benzoësäure und geringe Menge Ameisensäure, ferner Milchsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Leucin (kein Tyrosin), durch Fäulniss veränderten und in Wasser löslich gewordenen Kleber, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Phosphorsäure etc. Die Säuren waren zum Theil an Alkalien und alkalische Erden gebunden. Um, wenn man das Wasser abfliessen lässt, den üblen Geruch zu beseitigen und den aufgelösten Kleber vor weiterer Zersetzung zu schützen, versetzt der Verf. dasselbe mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, wodurch ein coagulirender Niederschlag sich bildet, der rasch sich absetzt. Das klare überstehende Wasser kann nun sogar in offenen Strassenrinnen zum Abfluss gebracht werden. 100 Liter gemischtes Sauer- und Schlammwasser gaben 4 Kilogr. lufttrocknen Kalkniederschlag, welcher 11,7 Proc. Phosphorsäure und 0,46 Proc. Stickstoff enthielt.

### Brotbereitung.

Lenoir<sup>3)</sup> (in Paris) construirte eine Knetmaschine, welche sich J. H. Johnson in England als Mittheilung patentiren liess.

1) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXXII p. 325—329.

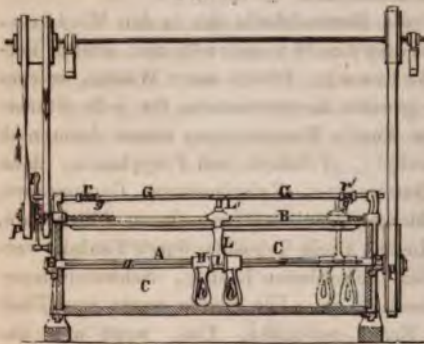
2) Vergl. R. Wagner, Handbuch der Technologie 1860 Bd. III p. 92, und Fr. Knapp, Lehrbuch der chem. Technologie 1847 Bd. II p. 136.

3) Lenoir, London Journ. of arts 1866 March p. 141; Dingl. Journ. CLXXX p. 353; Polyt. Centralbl. 1866 p. 586; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 125.



Diese Maschine unterscheidet sich insofern von den gewöhnlichen Teigknetmaschinen <sup>1)</sup>, als bei ihr der Teig während des Knetens theilweise in Ruhe erhalten wird, während bei diesen stets die ganze Masse in Bewegung ist. Die bezügliche Abbildung (Fig. 33) zeigt dieselbe im verticalen Längendurchschnitt. Durch den Trog *C*, welcher zur Aufnahme des Teigs dient, geht seiner ganzen Länge nach eine Welle *A* mit einer Nuth, auf welcher der aus zwei Armen *h* bestehende Knetapparat *H* sitzt. An diesem Knetapparat ist eine lange Schliessfeder *a*, welche in die Nuth der Welle *A* eingreift und über die ganze Länge derselben sich erstreckt.

Fig. 33.



Die Welle *A* ruht in den Lagern *F* und trägt eine Riemenscheibe *P*, durch welche sie in Drehung versetzt wird. Durch den Hebel *L* erhält der Knetapparat *H* eine Bewegung in der Richtung der Wellenachse *A*; zu diesem Zwecke hat die auf der Spindel *B* sitzende Nabe des Hebels *L* ein Muttergewinde und die Spindel *B*, welche abwechselnd nach entgegengesetzten

Richtungen gedreht wird, ein Schraubengewinde. Das Ende des Hebels *L* umfasst mit einer Gabel die Spur *l* in der Nabe des Knetapparates *H*. Die Achse der Schraubenspindel *B* ist über den Trog hinaus verlängert und trägt hier zwei Riemenscheiben *pp'*, deren Naben mit einem zwischen ihnen liegenden Kuppelungsmuff in Verbindung gesetzt werden können, wenn derselbe mittelst des Hebels *l'* nach der einen oder andern Richtung auf der Achse der Spindel *B* verschoben wird. Der Hebel *l'* steht mit der über die ganze Länge der Maschine sich erstreckenden Stange *G* in Verbindung; an dieser sitzen zwei Knaggen *g* und *g'*, gegen welche abwechselnd das Schwanzende *L'* des Hebels *L* anstößt. Hinter den Knaggen befinden sich Schraubenfedern *r* und *r'*, durch welche der Erfolg der beabsichtigten Wirkung gesichert wird. Wenn der Knetapparat am Ende seines Laufs in der durch punktierte Linien angedeuteten Stellung angekommen ist, so trifft das Schwanzende *L'* gegen die Knagge *g'* und verschiebt dadurch die Stange *G*, sowie den durch den Hebel *l'* mit ihr verbundenen Muff *m* nach rechts;

1) Jahresbericht 1856 p. 201; 1857 p. 245; 1861 p. 366; 1862 p. 411 u. 415.

n jetzt an überträgt die Riemenscheibe  $p'$  die Bewegung auf die Schraubenspindel  $B$ , während diese vorher von der Riemenscheibe  $p$  angetrieben wurde. Da nun die Scheibe  $p'$  durch einen offenen und die Scheibe  $p$  durch einen geschränkten Riemen mit der treibenden Scheibe verbunden ist, so wird der Schraubenspindel  $B$  abwechselnd eine Rechts- und Linksdrehung ertheilt, je nachdem der Muff  $m$  in die Nabe der Scheibe  $p'$  oder der Scheibe  $p$  eingerückt wird. Der Knetapparat selbst wird bei abwechselnd nach rechts und links verschoben, dreht sich aber stets nach der nämlichen Richtung, die durch seine Triebscheibe  $P$  bestimmt ist.

Joly de Marval<sup>1)</sup> sucht die Heisswasserheizung zum Heizen der Backöfen anzuwenden, indem er ein langes, mehrfach schlangenförmig gebogenes eisernes, mit Wasser gefülltes Rohr auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt. Wir verweisen auf die mit Abbildungen verbundene Beschreibung des Ofens. (Es ist nicht zu vergessen, dass Perns schon einen Heisswasserröhren-Backofen — Dingler's Journal **CLXXXIII** p. 431 — construirt hat, welcher von Joh. Haag in Augsburg mehrfach ausgeführt wurde<sup>2)</sup>. D. Red.)

Ueber Brotvergiftung, in Folge der Anwendung von dem Bauholz und abgenutzten Eisenbahnschwellen als Brennmaterial in gewöhnlichen Backöfen, macht H. Vohl<sup>3)</sup> höchst beachtenswerthe Mittheilungen. In Köln kamen zwei solche Vergiftungsfälle in neuerer Zeit vor; das eine Mal zeigte sich eine Zwiebacksorte reich an Blei- und Zinkoxyd, das andere Mal enthielt Roggenbrot in der untern Kruste einen bedeutenden Bleigehalt neben Spuren von Zinkoxyd. In beiden Fällen war der Backofen mit angestrichenem alten Bauholz (alten Thüren, Fensterrahmen, Fensterläden etc.) geheizt worden. Von den am häufigsten als Oelanstrichfarben verwendeten Metallfarben, Bleiweiss, Bleiweiß, arsenikalische und arsenfreie Kupferfarben, chromsaures Zinkoxyd, Schwefelarsen und Schwefelquecksilber, sind die Blei-, Zink- und Kupferfarben in dem vorliegenden Falle die gefährlichsten, da sie theils als Ofenbeschlag, theils als Asche in dem Backofen zurückbleiben; Arsen und Quecksilber werden, wenn der Ofen gehörigen Zug hat, bei der Verbrennung verflüchtigt und durch den Kamin abgeführt. Ebenso gefährlich wie das mit Oelfarbe angestrichene Holz sind die abgenutzten Eisenbahnschwellen, da dieselben häufig zur Conservirung mit Kupfer-, Zink-, Quecksilber- und Barytsalzen imprägnirt sind. In Folge der erwähnten Vorkommnisse hat die preussische Regierung die

1) Joly de Marval, *Génie industriel* 1866 Mai p. 142; Dingler's Journal **CLXXX** p. 354—359.

2) Vergl. C. Schinz, *Die Wärmemesskunst*, Stuttgart 1858 p. 392.

3) H. Vohl, Dingl. Journ. **CLXXXII** p. 399; Deutsche Industriezeitung 1866 p. 496.



Verwendung solchen Brennmaterials bei der Bäckerei verboten. (Eine eigenthümliche Verunreinigung des Brotes mit Arsen hat vor einigen Jahren A. W. Hofmann<sup>1)</sup> angeführt.)

## Zucker.

### a) Statistisches und Volkswirtschaftliches.

In dem Betriebsjahre vom 1. Sept. 1865 bis 31. Aug. 1866 ist in den Staaten des deutschen Zollvereins folgende Menge roher Runkelrüben in der nachgenannten Anzahl von Fabriken zur Zuckerfabrikation verarbeitet worden, während in dem unmittelbar vorangegangenen Betriebsjahre vom 1. Sept. 1864 bis 31. Aug. 1865 die ebenfalls nachstehend angegebene Menge von Rüben verarbeitet worden ist. Die Mengen sind Zolcentner:

in	Betriebsjahr		Betriebsjahr		Unterschied
	Fabriken	1864/65	Fabriken	1865/66	1865/66 weniger.
Preussen . .	234	35,823,805	252	36,154,873	331,068 mehr.
Luxemburg . .	—	—	—	—	—
Bayern . . .	6	363,071	5	345,770	17,301 weniger.
Sachsen . . .	1	84,400	1	68,310	16,090 "
Hannover . .	1	126,020	3	436,240	310,220 mehr.
Württemberg .	6	1,104,408	6	1,331,559	227,151 "
Baden . . . .	1	1,085,371	1	840,814	244,557 weniger.
Kurhessen . .	1	29,376	1	36,289	6,913 mehr.
Thüringen . .	2	211,055	2	204,626	6,429 weniger.
Grossh. Hessen	—	—	—	—	—
Braunschweig .	18	2,813,698	24	4,034,291	1,220,593 mehr.
Oldenburg . .	—	—	—	—	—
Nassau . . . .	—	—	—	—	—
Frankfurt . .	—	—	—	—	—
zusammen:	270	41,641,204	295	43,452,772	1,811,568 mehr.

### b) Rübenzuckerfabrikation.

Zur Saftgewinnung aus Runkelrüben erhitzt R. de Massy<sup>2)</sup> den von der Reibe kommenden Rübenbrei, mit  $\frac{7}{1000}$  Kalk vermischt, auf 50—60° C., um so eine Art kalte Scheidung zu erzielen und bringt dann das Gemisch in ein geschlossenes konisches Gefäß, welches mit dem eigentlichen Saftgewinnungsapparat verbunden ist, in den der Brei durch Dampfdruck befördert wird. Dieser Apparat

1) Jahresbericht 1863 p. 204.

2) R. de Massy, Journal des fabricants du sucre 1866 p. 327; Dingl. Journ. CLXXX p. 396; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1018; Chem. Centralbl. 1866 p. 640; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 328.

besteht aus einem äussern, durchlöchernten verticalen Blechcylinder und einem in demselben befindlichen, etwas engeren Blechcylinder. In dem so entstehenden ringförmigen Raume steckt ein Futter aus Gummi und die innere Fläche des äussern Cylinders ist mit Leinwand gefüttert. Der geschiedene Brei fiesst durch einen weiten seitlichen Hahn in den Raum zwischen dem durchlöchernten Mantel und dem Gummifutter und lässt in Folge des eigenen und des Dampfdrucks einen Theil Saft ausfliessen; dann lässt man hydrostatischen Druck zwischen dem innern Cylinder und dem Gummifutter wirken und drückt so mittelst des letztern den Brei vollends aus. Die erhaltenen, äusserst trockenen Rückstände betragen nur 11 Proc. vom Gewicht der Rüben. Ein solcher Apparat soll so viel Rüben verarbeiten wie 5 Pressen; der etwas trübe, aber vollkommen gesunde Saft wird saturirt und filtrirt, worauf er ein schönes Ansehen hat.

C. Scheibler<sup>1)</sup> giebt eine populäre Darstellung der Diffusionserscheinungen (Dialyse) bei der Saftgewinnung aus Rüben<sup>2)</sup>, wie sie von J. Robert in Seelowitz ausgeführt wird. Der Körper der Rüben wird bekanntlich aus einer grossen Zahl einzelner Zellen gebildet, die verschieden an Grösse und Form sind und nach ihrer Natur und Lage einen verschiedenartig zusammengesetzten Inhalt haben. Innerhalb dieser Zellen sind der Zucker, das Eiweiss, die Salze, überhaupt alle diejenigen löslichen Stoffe, welche sich später im Saft finden, nebst einigen anderen unlöslichen, welche in den Presslingen oder Schnittlingen verbleiben, abgelagert. Die Zellen sind ringsum geschlossen, d. h. von einer Wand umgeben, die ihre Form bedingt, doch muss man sich diese Wand nicht als absolut geschlossen, sondern vielmehr als ein nur überall geschlossenes Sieb vorstellen, welches aus mehr oder weniger grossen Maschen gebildet ist, und zwar kann man sich denken, dass die kleineren Maschen in bedeutenderer Anzahl vorhanden sind, als die grösseren. Die Zellwände sind darnach gleichsam mit kleinen Säcken, welche aus einem lockeren, unregelmässig gewebten Zeuge bestehen, zu vergleichen. Den Inhalt dieser sackartigen Siebe, die oben bezeichneten Körper, muss man sich denken als aus Körnchen von verschiedener Grösse gebildet, die unter gegebenen günstigen Umständen wegen ihres Grössenunterschiedes mit ungleicher Leichtigkeit durch die Maschen der siebartigen Wände hindurchschlüpfen, und zwar würden, wie nicht anders

1) C. Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1866 p. 231; Dingl. Journ. CLXXXII p. 340; Polyt. Notizbl. 1866 p. 196.

2) Dubrunfaut hebt — Monit. scientif. 1866 p. 1072 — mit völligem Rechte hervor, dass er zuerst die Extraction des Zuckers aus den Rüben durch Dialyse — von ihm Osmose (vergl. Jahresbericht 1856 p. 215) genannt — vorgeschlagen habe. D. Red.



vorstellbar, die kleineren Körnchen durch alle Maschen der Siebwandungen die Zellen verlassen können, während die grösseren Körner nur durch die in geringerer Zahl vorhandenen weiten Maschen aus den Zellen würden austreten können und etwa noch gröbere Körner vollständig in der Zelle verbleiben müssten. Man braucht hier wohl kaum zu wiederholen, dass die Anschauung von Körnern, Maschen u. s. w. nur in der Vorstellung besteht, da auch mittelst der besten Mikroskope oder anderer Hilfsmittel der Beweis ihrer Existenz bisher nicht geführt ist.

Die relativen Grössenverhältnisse, die Volumina, gedachter Körner der verschiedenen Saftbestandtheile, wie des Zuckers, des Kochsalzes, des Eiweisses u. s. w. lassen sich nur aus den Atomgewichten und den specifischen Gewichten dieser Körper berechnen; man findet sie, wenn man die die Atomgewichte repräsentirenden Zahlen durch die Zahlen der specifischen Gewichte dividirt. Ohne hier weiter auf derartige Berechnungen einzugehen, sei nur bemerkt, dass demnach Körper von hohem Atomgewichte und kleinem specifischen Gewichte, wie Gummi, Pektin, Eiweiss u. s. w., ein grosses Atomvolumen besitzen, also grobe Körner darstellen, während Körper von kleinerem Atomgewichte und grösserem specifischen Gewichte, wie einige Salze, Zucker u. s. w., ein kleineres Atomvolumen haben, feinere Körner darstellend. Es zeigt sich nun im Allgemeinen, dass die Fähigkeit löslicher chemischer Verbindungen, eine Zelle verlassen zu können, d. h. nach unserer Vorstellung durch die kleinen Oeffnungen der Zellwand hindurchgehen zu können, um so grösser ist, je kleiner das Atomvolumen derselben ist; doch findet man unter sonst gleichen Umständen diese Fähigkeit hinwiederum stärker bei solchen Verbindungen, welche zu krystallisiren vermögen, wie bei den meisten Salzen, dem Zucker, dem Asparagin u. s. w. (Graham's Krystalloide), als bei den der Krystallisation unfähigen Stoffen (Colloide); kurz, diese Fähigkeit setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, sie ist um so grösser, je kleiner das Atomvolumen der fraglichen Stoffe und je grösser ihre Neigung zu krystallisiren ist.

Die Saftgewinnung durch Diffusion, d. h. die Erzielung des Inhaltes der Zellen, würde nun nach dieser Anschauung ein wirkliches Sieben, selbstverständlich im mikrochemischen Sinne, sein und unterschieden werden müssen von den Arten der Saftgewinnung, bei denen die Zellwände absichtlich durch mechanisch wirkende Mittel vorher zerrissen werden (Reibeverfahren), in welchen letzteren Fällen eine einfache Auswaschung des gesammten Inhaltes der Zellen stattfindet. Dieses Sieben findet nun bei der Diffusion unter Wasser statt; es werden demnach durch die Maschen der Zellwand nicht allein Körper austreten, sondern auch Wassermoleküle in die Zelle eintreten, bis

eichgewicht eingetreten ist. Wird aber der entstandene äussere Saft durch Wasser ersetzt, so beginnt das Sieben von Neuem. Das durch die Zellen eingedrungene Wasser scheint noch einen besonderen Einfluss auf denjenigen Theil des Zelleninhaltes auszuüben, welcher obkörnig zu denken ist. Diese der Krystallisation unfähigen Körper haben nämlich die Tendenz, in Berührung mit Wasser aufzuquellen und untereinander zusammenzuballen, wodurch sie dann um so unbehaglicher werden, die Zelle zu verlassen. Man kann sich vorstellen, dass die Atome dieser Körper durch dazwischen gelagerte krystallisirte Körper ausser Berührung mit einander stehen, in dem Maasse aber, als die letzteren durch Sieben die Zellen verlassen, in Berührung mit einander kommen und dann zusammenkleben. Die Praxis besitzt ein Prüfungsverfahren, welches ein treffliches Bild für diesen Fall bietet: es ist dies die sogenannte Bamihl'sche Mehlprobe. Das Weizenmehl enthält vorwiegend Stärkemehl und Kleber, welche als solche in dem Mehle in inniger Mischung vorkommen. Umhüllt man nun eine kleine Quantität Weizenmehl (einen Theelöffel voll) mit feinsten seidener Müllergaze und bindet diese zu einem Beutelchen fest zu, so kann man durch Drücken und Kneten desselben unter einem Wasserstrahle alle Weizenstärke durch die Maschen der Gaze auswaschen, während zusammenhängender, fadenziehender Kleber zu einem aneinandergeballten Klumpen in dem Beutel zurückbleibt. Wir haben in diesem Versuche ein vollkommenes Bild der Diffusion; eine geschlossene, mit Maschenwandung umgebene Zelle, feine Körner (Stärke, entsprechend Zucker, Salze u. s. w.), welche unter Wasser die Zelle verlassen, und grobe Körner (Kleber, entsprechend Eiweiss, Pektin u. s. w.), welche sich zusammenballen und in der Zelle verbleiben. Die osmotische Saftgewinnung kann also als ein Siebprocess aufgefasst werden, der als Endresultat einerseits eine durchgeseibte Flüssigkeit liefert, die unter anderen Stoffen hauptsächlich den für die Zuckerfabrikation allein wichtigen Zucker enthält, andererseits ein Sieb, welches einen für die Zwecke der Viehfütterung werthvollen Rückstand einschliesst. Dieser Siebprocess ist durchaus abhängig von der Art der Maschen des Siebes und ist es wol denkbar, dass eine edle Rübensorte Siebe von feineren, zarteren Maschen besitzt, als eine entartete, oder dass die Schnelligkeit des Wachstums der Rüben, Cultur, Witterung, Bodenverhältnisse u. dgl. m. auf die Struktur des Zellwandsiebes und damit auf die Beschaffenheit der erzielten Diffusionssäfte von grösstem Einflusse sein können.

Bei der Saftgewinnung mittelst Diffusion (Dialyse) wird bereits durch die Thätigkeit der Zellwand selbst eine theilweise Trennung des Zelleninhaltes in Zucker einerseits und gewisse Nichtzuckerstoffe andererseits bewirkt, während bei den übrigen Methoden der Saft-





diejenige in dem aus der *anderen Hälfte ausgepressten Saftes* auf indirectem Wege zur Ermittlung des wirklichen Saftgehaltes dieser Rübe führt. Eine solche indirecte Ermittlung scheint aber ausnahmsweise der sonst wol üblichen directen sogenannten Faserbestimmung gewiss vorzuziehen zu sein, namentlich weil letztere Methode mit mancherlei Fehlerquellen behaftet ist, und weil unzweifelhaft eine Menge Stoffe, wie auch durch neuere Untersuchungen erwiesen ist, löslich und fortgeführt werden, welche ursprünglich nicht in den Saft der Rübe gehören. Bei denjenigen Ermittlungen aber, bei welchen es auf den Gehalt der Rübe an Saft ankommt, wird in der Regel der Zuckergehalt des reinen oder natürlichen, d. h. durch Auspressen gewonnenen Saftes zu Grunde gelegt, und es ist also bei solchen eigentlich nicht statthaft, den Saftgehalt in der Höhe anzunehmen, wie er durch Differenz von 100 und der gewöhnlichen Faserbestimmung erfolgt. Kommt es doch dabei weniger auf den Gehalt der Rübe an wirklicher Faser als an Saft an, und müssen also die erst allmählig durch Behandeln mit Wasser etc. löslich werdenden Stoffe der Rübensubstanz und nicht dem Saft zugerechnet werden.

Man findet unter den bekannten Angaben über den Saftgehalt der Rüben, welche bei den Ausbeuteberechnungen eine nicht unwichtige Rolle spielen, mehrfach abweichende Zahlen; es schien dem Verf. daher nicht unwichtig, einige Ermittlungen nach der oben angedeuteten Methode auszuführen, um über diese Punkte eine sicherere Aufklärung zu erhalten, als sie bisher gegeben war. Die betreffenden Rüben wurden Ende Februar den Miethen entnommen; die gefundenen Resultate werden also noch durch ähnliche für frisch geerntete Rüben zu ergänzen sein. Von den übrigen Gesichtspunkten, welche hier von Wichtigkeit sein können, hat der Verf. nur den der Grösse der Rübe berücksichtigt, um zu sehen, ob hier etwa ein constantes Verhältniss, wie man oft annimmt, vorkommt. Weitere Untersuchungen, zu denen die nachfolgenden Zahlen den Anstoss geben möchten, werden vielleicht auf andere Regelmässigkeiten führen.

Je drei Rüben verschiedener Grösse wurden jedes Mal einer Miethe entnommen und aufs allersorgsamste gereinigt und abgetrocknet. Jede Rübe wird dann halbt, aus der einen Hälfte geeignete feine Querschnitte genommen, die andere aber zerrieben und mit einer sehr kräftigen Hebelpresse entsaftet, der Saft, nach dem Coliren zur Entfernung etwaiger Fasern, sowie die Schnitte bei allmählig bis zu  $105^{\circ}$  C. gesteigerter Wärme in einem Strom ganz trockener Luft rasch zur Trockniss gebracht und das Austrocknen bis zur Erreichung vollkommen constanten Gewichtes fortgesetzt. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Zahlen.



Versuch	Rübe	Gewicht der Rüben in Gramm	Trockensubstanz		Daraus abgeleiteter Werth für x, den Saftgehalt der Rüben in Procenten
			des Saftes s Procente des Saftes	der Rübe r Procente der Rüben	
I.	1	773	15,10	17,58	97,08
	2	576	16,46	19,29	96,62
	3	201	19,45	23,36	95,15
					Durchschnitt 96,28
II.	1	1216	15,14	17,36	97,39
	2	868	16,65	19,81	96,21
	3	415	14,77	17,73	96,53
					Durchschnitt 96,71
III.	1	1182	15,96	18,68	96,77
	2	394	18,83	21,39	96,85
	3	161	17,18	19,79	96,85
					Durchschnitt 96,82
Gesamtdurchschnitt					96,82 Proc.

Man erhält, wie wol kaum bemerkt zu werden braucht, dieselben Zahlen, ob man nach dem Wassergehalt oder der Trockensubstanz, ob nach Formel I oder nach Formel II rechnet. Sofern es gestattet ist, aus diesen nur neun Bestimmungen einen Durchschnitt zu ziehen, würde also der Saftgehalt von mehrere Monate eingemietht gewesenen Rüben zu 96,6 Proc. anzunehmen sein. Dabei betrug die Schwankungen bis über 2 Proc., ohne dass ein Zusammenhang des Saftgehaltes mit der Grösse der Rüben sich herausgestellt hätte; man brachte in letzterer Beziehung nur die drei Rüben von so sehr verschiedener Grösse bei Versuch III.

C. Scheibler<sup>1)</sup> lieferte Beiträge zur Kenntniss der organischen Bestandtheile des Rübensaftes. Wie Dubrunfaut<sup>2)</sup> berichtet, soll Rossignon bis zu 2 und 3 Proc. Asparagin in den Rüben nachgewiesen haben. Speciellere Angaben über diese Beobachtung fehlen. Michaelis<sup>3)</sup> konnte in den Rüben kein Asparagin nachweisen, offenbar zerstörte er aber das vorhandene Asparagin bei seinen Versuchen. Er entfernte nämlich den Zucker des

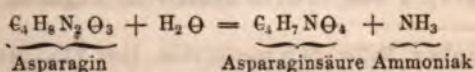
1) C. Scheibler, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie XVI p. 222; Dingl. Journal CLXXXI p. 414; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 278; Polyt. Centralbl. 1866 p. 894.

2) Journ. für prakt. Chemie LIH p. 508.

3) Jahresbericht 1858 p. 305.

Rübensaftes durch Gährung und übersah daher die von Dessaignes beobachtete Thatsache, dass auch das Asparagin durch Gährung zersetzt wird, in Bernsteinsäure und Ammoniak. Der Verf. suchte daher nach den Zeretzungsprodukten des Asparagins im Rübensaft und fand wirklich Asparaginsäure in den mit Kalk geschiedenen Säften, resp. in der Melasse. Namentlich die Melasse ist zur Gewinnung der Asparaginsäure sehr geeignet. Noch vortheilhafter lässt sich diese Säure aus der bei des Verf. neuem Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse erhaltenen zuckerarmen Lösung gewinnen. Im Laboratorium des Verf. wird die Asparaginsäure daraus bereits pfundweise gewonnen. Aus Melasse gewinnt man diese Säure, indem man die mässig verdünnte Lösung der ersteren mit einer Auflösung von Bleiessig in geringem Ueberschusse ausfällt und das Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt; es fällt alsdann unreines asparaginsaures Quecksilberoxydul, welches ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die vom Schwefelquecksilber heiss abfiltrirte Lösung wird zum Syrup eingedampft und krystallisiren gelassen, die Krystalle aber mit mässig starkem Alkohol, worin sie unlöslich sind, abgewaschen und ausgekocht, wodurch die anhaftenden Unreinigkeiten entfernt werden. Schliesslich krystallisirt man die Säure, um sie rein zu erhalten, aus Wasser um. Das Vorkommen der Asparaginsäure im Rübensaft ist von Wichtigkeit, weil dadurch ein Fehler in der Zuckerbestimmung durch Polarisation bewirkt wird. Die Invertirungsmethode muss, namentlich bei der Polarisation der Melassen, bei Gegenwart der Asparaginsäure unbrauchbare Resultate liefern. Alkalische Lösungen des Asparagins und der Asparaginsäure polarisiren links, saure Lösungen rechts.

Das Vorkommen der Asparaginsäure in den Melassen und Füllmassen lässt auf das Vorhandensein des Asparagins in den Rüben schliessen, denn es ist noch keine andere Verbindung bekannt, aus welcher Asparaginsäure hervorzugehen vermöchte. Das Vorkommen des Asparagins in den Rüben erklärt die dauernde Ammoniakentwicklung von den Säften von der Scheidung ab bis zur Füllmasse; ferner den Umstand, dass alkalische Säfte bei ihrer Verkochung mehr und mehr neutrale und schliesslich sogar saure Reaktion annehmen können. Die Erklärung dieser Erscheinungen ist, gestützt auf das Verhalten des Asparagins, nunmehr äusserst einfach, da man weiss, dass das an sich neutrale, mit keinem Sättigungsvermögen begabte Asparagin beim Kochen mit Alkalien oder Kalk unter Ammoniakentwicklung nach der Gleichung:





in Asparaginsäure übergeht, welche stark saure Eigenschaften besitzt. Sobald der Nachweis geführt werden kann, was sehr wahrscheinlich ist, dass das Asparagin die einzige Quelle für die Ammoniakentwicklung während der Fabrikation ist, so wird man in der quantitativen Bestimmung der Menge dieses Ammoniaks ein Maass für die vorhandene Quantität des Asparagins in den Rüben und damit vielleicht ein Maass für ihre Güte haben. Wahrscheinlich sind die unreifen Rüben reicher an Asparagin als reife, und die Samenrüben enthalten sogar nicht mehr von diesem Stoff. Auch scheinen Rüben, welche den Winter hindurch eingemietht sind, an Stelle des Asparagins Asparaginsäure zu enthalten.

Als Bestandtheile des Rübensaftes sind zwar schon öfter organische Pflanzenbasen vermuthet, bisher solche aber nicht nachgewiesen. Auf folgende Weise ist dem Verf. der Nachweis eines Alkaloids im Rübensafte gelungen. Frisch gepresster Rübensaft wird stark mit Salzsäure angesäuert und mit phosphorwolframsaurer Natronlösung versetzt, der entstehende Niederschlag sofort durch ein sogenanntes Falten- oder Sternfilter abfiltrirt und das klare Filtrat mehrere Tage (8 bis 10) bei Seite gesetzt. Aus demselben scheiden sich an den Gefässwänden und am Boden allmählig warzenförmig gruppirte kleine spitze Prismen ab; wenn die Abscheidung derselben nicht mehr zunimmt, decantirt man die Flüssigkeit und spült die Krystalle mit wenig Wasser ab. Man behandelt dieselben demnächst mit reiner Kalkmilch und entfernt aus dem Filtrate den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure. Beim Abdampfen der kalkfreien Lösung erhält man alsdann das unreine Alkaloid, welches beim Umkrystallisiren aus starkem, fast absolutem Alkohol unter Abscheidung eines unlöslichen flockigen Körpers und durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in prachtvollen Krystallen gewonnen wird. Diese Pflanzenbase, welche ungemein leichtlöslich in Wasser und Alkohol ist, reagirt deutlich alkalisch und besitzt einen entschieden moschusähnlichen Geruch. Ueber Schwefelsäure stehend, verwittern die Krystalle, während sie an feuchter Luft zu einem Syrup zerfliessen. Die Base entwickelt beim Erhitzen ammoniakalische, nach Blausäure riechende Dämpfe, welche sich zur Flüssigkeit verdichten; bei stärkerem Erhitzen bläht sie sich stark auf, entwickelt den Geruch nach verbrennender Melasse und hinterlässt eine voluminöse, vollständig, aber schwer verbrennliche Kohle. Das hier beschriebene Alkaloid kann mit Vortheil auch aus den Melassen gewonnen werden. Ueber seine procentische Zusammensetzung wird der Verf. später berichten.

Leplay<sup>1)</sup> liess sich (für Frankreich) folgendes Verfahren der

1) Leplay, Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 251.

uckergewinnung aus Rüben patentiren. Der Rübensaft wird gewöhnlich geläutert, indem man ihn mit überschüssigem Kalk versetzt. Hierauf setzt man neutrale Chlorcalciumlösung zu, lässt durch das Gemisch Dampf strömen, bis eine leichte Trübung eintritt und setzt dann eine entsprechende Menge von Aetznatron zu, wodurch die Gesamtmenge des Zuckers in Form von unlöslichem Kalksaccharat gefällt wird. Letzteres wird mit siedendem Wasser gewaschen und wie gewöhnlich mit Kohlensäure zersetzt. (Das Verfahren ist nicht neu, sondern bereits zur Behandlung der Melasse in Vorschlag gebracht.)

Im Jahre 1860 liessen sich Meschelynk und Lionnet<sup>1)</sup> (in Frankreich) ein Verfahren zur Erzeugung von Kohlensäure für Rübenzuckerfabriken patentiren, nach welchem kohlensaurer Kalk unter Darüberleiten von Wasserdampf zersetzt wird<sup>2)</sup>. Auf dem gleichen Princip beruht ein Kalkofen von Fr. Sebor<sup>3)</sup>, der bei den Versuchen stets ein Gas von 95—96 Proc. reiner Kohlensäure lieferte. Da die nach den bisherigen Methoden durch Verbrennen von Kohle etc. oder durch Kalkbrennen dargestellten Gasgemenge nur zwischen 5—36 Proc. reiner Kohlensäure enthalten, so würden sich bei Anwendung des Sebor'schen Apparats, wenn sich derselbe im Grossen bewährt, die Montirungskosten der Saturationseinrichtung sehr bedeutend reduciren lassen.

E. Sostmann<sup>4)</sup> empfiehlt die Anwendung des Paraffins anstatt der Butter, um das Uebersteigen des kochenden Saftes in der Vacuumpfanne und das Schäumen der Rübensäfte beim Kochen zu verhüten.

E. Beanes und C. W. Finzel<sup>5)</sup> liessen sich eine verbesserte Anordnung der Heizröhren in Vacuumpfannen (für England) patentiren. Der untere Theil der Vacuumpfanne ist mit quer hindurchgehenden geraden Röhren versehen und mit einem Mantel umgeben, welcher in eine obere und eine untere Abtheilung getheilt ist. Der Dampf strömt (Fig. 34) bei c in die obere Abtheilung, tritt in den

1) Jahresbericht 1860 p. 351.

2) Die Zersetzbarkeit des kohlensuren Kalkes durch Wasserdämpfe wurde schon von Gay-Lussac (Gmelin, Bd. II p. 185) und später auch von Jacquelin (1851) gezeigt.

3) Fr. Sebor, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1866 p. 598; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 448.

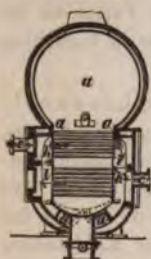
4) E. Sostmann, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1866 p. 547; Deutsche Industriezeitung 1866 p. 386; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1503.

5) E. Beanes und C. W. Finzel, London Journ. of arts 1866 April p. 204; Dingl. Journ. CLXXX p. 429; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1274.



Raum *h*, woraus ihm nur der Weg durch die obere Abtheilung der Röhren gestattet ist, und gelangt, nachdem er diese durchströmt hat, in den übrigen Raum *i* der obren Abtheilung des Mantels, von welchem aus er nebst dem verdichteten Wasser abgeleitet wird. In entsprechender Art strömt der Dampf durch *c'* in die untere Abtheilung, tritt dann aus *k* in die untere Abtheilung der Röhren, welche er in einer der bei der obren Abtheilung stattfindenden entgegengesetzten Richtung durchströmt und wird von dem Raume *l* aus wieder abgeleitet.

Fig. 34.



Filterpressen <sup>1)</sup>. Mankowski <sup>2)</sup> construirte eine Filterpresse. Dieselbe unterscheidet sich von den bisher vorgeschlagenen Apparaten dieser Art durch die grosse Filtrirfläche, welche sie im Vergleiche zu dem Raum den sie einnimmt darbietet; in Folge hiervon werden die zu filtrirenden oder auszupressenden Substanzen viel wirksamer behandelt und überdiess können die Rückstände leichter entfernt werden, während die ganze Arbeit vereinfacht und daher auch viel an Filtrirtüchern gespart wird. Diese Filterpresse lässt sich auf sehr verschiedene Art construiren; denn der Zweck, welcher mittelst beliebiger passender Mittel erreicht werden soll, ist die Vergrösserung der Filtrirfläche. Man denke sich indessen ein hinreichend starkes Gefäss, dessen beide Enden durch Deckel geschlossen werden, die in ihrer Mitte in einen rohrförmigen Ansatz endigen; zwischen den unteren Flansch der Gefässwandung und den Flansch des unteren Deckels wird eine starke Scheibe eingelegt, in welche eine grosse Anzahl vertikaler, ihrer ganzen Länge nach durchbohrter Rohre befestigt ist. Diese Rohre werden in passende Futterale oder Scheiden aus durchlässigem Gewebe gesteckt. Die Flüssigkeit, welche mittelst Luft oder Dampf eingetrieben wird, geht durch die Gewebe und die Löcher der Röhren hindurch und fliesst dann in den unteren gewölbten Deckel, aus welchem sie in einen beliebigen Behälter abgeleitet wird. Das Filtriren könnte auch mit Hülfe des luftleeren Raumes bewirkt werden, der sich mittelst eines Rohres in dem unteren Deckel herstellen liesse. Wenn das Filter mit ausgedrückten und trocken gewordenen Rückständen angefüllt ist und daher gereinigt werden muss, genügt es meistens, dasselbe umzudrehen und durch die Ausflussöffnung der filtrirten Flüssigkeit Wasser einzuführen, welches den Apparat schnell

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1865 p. 477.

<sup>2)</sup> Mankowski, Génie industriel, 1866 Mai p. 247; Dingl. Journ. CLXXXI p. 108.

reinholt. Das Mittelstück des konischen Filters lässt sich auch so verfertigen, dass das Herausnehmen der Scheibe mit den Röhren und der Rückstandsmasse gestattet ist, auch kann der Körper des Filters aus zwei Theilen bestehen, welche im vertikalen Sinne sich öffnen, wornach der ganze Rückstand entblösst wäre.

L. Walkhoff<sup>1)</sup> lieferte eine Beschreibung der neuen Filterpressen (eisernen Fachfilter), namentlich der von Danek, Trinks, Riedel und Kemnitz, welche bereits im vorigen Jahrgange des Jahresberichts<sup>2)</sup> beschrieben wurden.

An seine früheren Untersuchungen über das Aussüssen der Kohlenfilter mit heissem und mit kaltem Wasser<sup>3)</sup> knüpft C. Stammer<sup>4)</sup> weitere Versuche an, wobei auch die relative Menge des zum Aussüssen erforderlichen Wassers berücksichtigt wurde. Benutzt wurde ein Filter von etwa 76 Kubikfuss Inhalt, entsprechend rund 50 Ctr. Knochenkohle Füllung, welches in beiden Fällen zum Filtriren von Dünnsaft von beiläufig 10 Proc. gedient hatte. Beim Absüssen wurde, bei einer bestimmten Schwere anfangend, das Süsswasser bis zum Beschluss der Arbeit besonders aufgefangen, und zum Vergleiche eine Probe des unmittelbar vorher gelaufenen Filtersaftes zurückgestellt. Die erhaltenen Resultate sind aus der nachfolgenden Uebersichtstabelle zu entnehmen; dieselben stimmen mit den früher erhaltenen entsprechenden hinreichend gut überein, wenn man die Verschiedenheit der Untersuchungsobjecte, sowie der Methoden in Betracht nimmt. In Bezug auf letztere ist Folgendes zu bemerken: Die Bestimmung des Zuckergehalts der zur Untersuchung gekommenen sehr verdünnten Lösungen geschah so, dass diese in grossen flachen Kupferschalen sehr rasch und ohne die Siedehitze zu erreichen, auf ein geringes Volumen gebracht und dann polarisirt wurden. Die abgüsste Kohle wurde zur Ermittlung des Zuckerverlustes in ähnlicher Weise untersucht, wie dies früher angegeben ist. Die Resultate aller Ermittlungen dürfen, weil mit der grössten Sorgfalt und unter möglichst gleichförmigen Umständen vorgenommen, als zuverlässig für den vorliegenden Vergleichsfall gelten, sodass man in jedem andern Falle auf wenig abweichende Unterschiede wird zählen können. Zu bemerken ist noch, dass die Ermittlung des Gewichts der Knochenkohle offenbar gegenüber dem Rauminhalte des Filters nur von untergeordneter Bedeutung ist. Dasselbe wechselt sehr nach der Beschaffenheit

1) L. Walkhoff, Dingl. Journ. CLXXX p. 291; Polyt. Centralbl. 1866 p. 935.

2) Jahresbericht 1865 p. 477—486.

3) Jahresbericht 1861 p. 393.

4) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXXI p. 147.



der Kohle, und es wäre also gewiss wünschenswerth, wenn bei allen Angaben über die Filtration stets statt des Gewichts der Kohle der Inhalt der Filter, welcher sich leicht genau ermitteln lässt, zu Grunde gelegt würde. Natürlich muss bei Bestimmungen, welche procentische in Bezug auf das Gewicht der Kohle sind, auch ein bestimmtes Kohlegewicht in Rechnung gezogen werden; dasselbe muss dann in jedem Falle möglichst genau ermittelt und für jedes gleiche Filter mit gleicher Kohle gleich gross angenommen werden.

Hierauf lässt der Verf. in Kürze die hauptsächlichsten Untersuchungsergebnisse folgen; die Saftgewichte gelten natürlich für kalten Saft; der Natur der Sache nach war es schwierig, in beiden Fällen bei genau derselben Schwere abzuschneiden; der Vergleich wird aber dadurch wenig beeinträchtigt.

	Absüssen mit	
	kaltem	heissem
	Wasser.	
Der letzte Ablauf des Filters vor dem Getrennthalten des Süßwassers wog . . .	1,3 Proc.	1,7 Proc.
Eine Probe dieses Saftes ergab einen Zuckergehalt von . . . . .	1,12 "	1,53 "
bei einem Trockensubstanzgehalt von . . .	1,45 "	1,835 "
mithin enthielt der Saft an Nichtzucker auf 100 Th. Zucker . . . . .	29 Theile	20,0
Die Absüssung wurde fortgesetzt bis auf . .	0,3 Proc.	0,3 Proc.
Erhalten wurde an Süßwasser . . . . .	114 Kubikfuss	71 Kubikfuss
dasselbe enthielt an Trockensubstanz . . .	0,534 Proc.	1,043 Proc.
an Zucker . . . . .	0,42 "	0,62 "
mithin Nichtzucker auf 100 Th. Zucker . .	27	27
Zuckergehalt des gesammten Süßwassers . .	29,7 Pfd.	36 Pfd.
also Wassergehalt . . . . .	7039 "	4366 "
Zu verdampfendes Wasser per Pfund Zucker	23,7 "	12,2 "
Der freiwillig ablaufende Wasserrückhalt im Filter betrug . . . . .	37 Kubikfuss	35,5 Kubikfuss
mit einem Zuckergehalt von . . . . .	5,5 Pfd.	6,7 Pfd.
Die abgesüsste Kohle enthielt an Zucker . .	0,40 Proc.	0,40 Proc.
entsprechend einem Zuckerverlust von . . .	20 Pfd.	20 Pfd.

Hieraus ergeben sich folgende Schlussfolgerungen, wobei zu bedenken, dass geringe Unterschiede in die Grenzen der Untersuchungsfehler fallen und dass das Absüssen bei dem heissen Wasser etwas früher begann als bei dem kalten: 1) Das Absüssen mit heissem Wasser ergab auch hier eine bedeutende Verschlechterung des gewonnenen Produktes, das mit kaltem Wasser nicht. 2) Von heissem Wasser

braucht man nur etwa 60 Proc. der bei kaltem erforderlichen Menge. 3) Die zu verdampfende Wassermenge beträgt bei kaltem Wasser auf gleiches Gewicht Zucker fast das Doppelte derjenigen bei heissem Wasser. 4) Der Rückhalt an Zucker in dem Filterwasser, sowie in der Kohle ist in beiden Fällen gleich gross. 5) Ob diese Schlüsse für Absüssung von anderen Filtern, als solchen für Dünnsaft oder mit Dünnsaft herausgedrücktem Dicksaft, gleiche Geltung besitzen, muss der Entscheidung specieller Versuche noch überlassen bleiben.

Hieraus dürfte sich in jedem speciellen Falle, je nachdem man mehr die Qualität oder die Quantität der Süsswasser berücksichtigen will, sowie je nach der weiteren Verarbeitung oder Verwendung derselben (z. B. zum Verdünnen des Rübenbreies, zum Maischen der Presslinge u. s. w.) die in der Praxis zu befolgende Methode leicht ergeben. Ganz allgemeine Regeln hierfür lassen sich begreiflicherweise nicht ableiten.

C. Stammer<sup>1)</sup> giebt Notizen über die Berechnung der verhältnissmässigen Wirksamkeit von Rübenpressen aus dem Zuckergehalte der Presslinge, ferner<sup>2)</sup> spricht er über einige Mittel zur bessern Ausnutzung des Scheideschlammes der Zuckerfabriken, wobei er den Einfluss der Verdünnung des Schlammes mit Wasser, den Einfluss der Saturation, auch im Vergleich zu demjenigen der Verdünnung, endlich die Absüssung des ausgepressten Schlammes mit Wasser beleuchtet. In beiden Fällen sei auf die Abhandlungen verwiesen. Das Nämliche gilt von einer Arbeit H. Bodenbender's<sup>3)</sup> über das Verhalten der Oxyde einiger Schwermetalle zu einer Zuckerkalklösung, die freien Zucker enthält.

Im Jahre 1855 wurde J. Steele (in England) ein Patent auf eine Vorrichtung zum Verschliessen der Formöffnungen erteilt, welche zugleich zum Stechen der Brote dienen sollte. Diese Vorrichtung, welche sehr zweckmässig, arbeit- und zeitersparend war, ist von Niccol<sup>4)</sup> verbessert worden. Die Abbildung (Fig. 35) stellt eine Zuckerform A im Durchschnitt dar, welche durch einen hölzernen Stift B verschlossen ist, der mit einem dicht an seinen Hals

---

1) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXXII p. 241.

2) Dingl. Journ. CLXXXII p. 334.

3) Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1865 p. 851 u. 860; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 126.

4) Niccol, Essay on sugar 1865 p. 51; Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie 1865 p. 546; Dingl. Journ. CLXXX p. 296; Polyt. Centralbl. 1866 p. 934.



anschliessenden Gummiring versehen ist. Dieser Stift ist, abweichend von dem Steele'schen eisernen, am Halse mit einer Höhlung versehen,

Fig. 35.



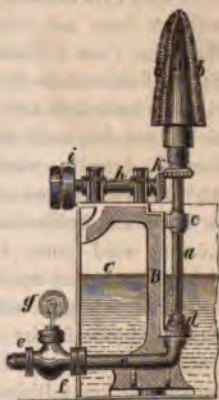
sodass der Gummiring durch das Gewicht der Form in diese hineingedrückt und auf diese Weise bewirkt wird, dass kein Syrup aus der Form entweichen kann, indem durch den Druck das Gummi nach aussen ausgedehnt und ein dichter Verschluss hergestellt wird. Der Stift ist leicht aus der Form zu nehmen, indem, wenn der Druck auf den Gummiring aufhört, die Elasticität desselben das Lösen des Stiftes aus der Zuckermasse veranlasst, worauf man ihn leicht herausziehen kann. Dies war bei den älteren eisernen Stiften nicht der Fall, bei denen die Form des Kopfes sehr unbequem war; ausserdem hatten sie statt des Gummiringes mehrfache Lagen Filtertuch, welches nicht nur schwierig vollkommen dichtete, sondern auch viel Syrup aufsaugte, was bei den Niccol'schen Formenstiften nicht der Fall sein kann. Auch war die Entfernung der mit Zucker bedeckten Stopfen stets zeitraubend und unangenehm. Der Preis der hölzernen Stifte endlich ist ein sehr geringer. Die viel theureren eisernen Stifte waren so wenig dauerhaft, dass man sie verzinken musste, ohne dennoch die Haltbarkeit der hölzernen Stifte zu erreichen. Die Niccol'schen Formenstifte haben sich in der Praxis gut bewährt; man nimmt dazu irgend ein hartes Holz, welches beim Drehen eine glatte Oberfläche annimmt und welches die Hitze des Füllhauses auszuhalten im Stande ist.

Schaeffer und Budenberg<sup>1)</sup> construirten eine Zuckerformenwaschmaschine. Dieselbe ersetzt die zeitraubende, noch in vielen Zuckerfabriken angewendete Handreinigung der gebrauchten Zuckerformen auf die vortheilhafteste Weise; auch macht sie das sonst übliche längere Einweichen der Zuckerformen unnöthig. Der Bürstenkonus *A* (Fig. 36), auf welchen je nach Grösse und Gestalt der zu reinigenden Zuckerformen die entsprechenden Bürsten *b* aufgesteckt werden, ist auf der stehenden Welle *a* befestigt; Konus und Welle sind hohl; letztere dreht sich in dem Lager *c* und der Stopfbüchse *d*, mittelst welcher sie mit der Rohrleitung *e* mit einer Wasserleitung (Wasserreservoir) in Verbindung steht; das Ventil *f* sperrt den Wasserzufluss ab, lässt aber beim Niederdrücken des Hebels *g* (was zur bequemen Bedienung mit dem Fusse geschieht) das Wasser bis in den Konus eindringen, an dessen Spitze dasselbe durch kleine Löcher ausspritzt. Die liegende Welle *h* wird von der Transmission mittelst Riemen durch

1) Schaeffer und Budenberg, Dingl. Journ. CLXXX p. 353; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1005.

die Riemenscheiben *i* bewegt und überträgt ihre Bewegung durch das konische Räderpaar *k* auf die stehende Welle und den Konus (200 bis 300 Umgänge per Minute). Das Maschinen-  
gestell *B* ist in einem Kasten *C* aufgestellt, welcher zum Aufsaugen des verbrauchten, esp. süßen Wassers dient. Bei Benutzung der Maschine werden die Zuckerformen auf den in Umdrehung gesetzten Bürstenkonus umgestülpt und so gehalten; gleichzeitig wird durch Oeffnen des Ventils *f* Wasser eingesaugt, wodurch in wenigen Secunden ein gründliches Reinigen der Zuckerformen herbeigeführt wird.

Fig. 36.



L. Walkhoff<sup>1)</sup> beschrieb die Zuckergewinnung aus Melasse in der Fabrik von Schröter & Wellmann in Berlin, die sich auf die Eigenschaft des Rohrzuckers gründet, mit Kalk unlösliche Verbindungen einzugehen<sup>2)</sup>. Bekanntlich wurde Pélégot durch seine Beobachtungen über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk auf die Vermuthung geführt, dass der krystallisirbare Zucker der Melasse mittelst dieser Base im Grossen, unter Mithilfe von Schwefelsäure oder Kohlensäure, wieder gewonnen werden könne; es gelang ihm auch im Kleinen, auf diese Art aus roher Rübenmelasse 25 Proc. krystallisirbaren Zucker abzuscheiden. In der Berliner Fabrik, welche seit dem Jahre 1864 in Betrieb ist, setzt man der concentrirten Melasselösung Kalkhydrat zu, bis sich solches nicht mehr darin auflöst, und fällt den gebildeten Zuckerkalk mittelst Alkohol von 85 Volumenprocenten aus. — Der Verf. lässt nun die näheren Angaben folgen. In zwei (zum Schliessen eingerichteten) Einmischgefässen von 4 Fuss Durchmesser und 8 Fuss Höhe werden 300 Pfd. Melasse mit 40 Pfd. Kalk und 300 Quart Spiritus von 82 — 85° T. durch ein Rührwerk  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{4}$  Stunden lang tüchtig gemischt, bis eine flockige Ausscheidung (die sogenannte Probe) stattfindet. Der hierbei gebildete und ausgefallte Zuckerkalk wird dann in den neueren Filterpressen von dem Spiritus und der Lösung geschieden, in der Presse selbst aber noch mittelst Spiritus gewaschen, resp. gereinigt, auf dieselbe Art, wie man sonst den Schlammrückstand der Scheidung in Rübenzuckerfabriken mittelst Wasser absüsst. Die erhaltene alkoholische Lösung wird in

1) L. Walkhoff, Dingl. Journal CLXXIX p. 179; Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 173; Polyt. Centralbl. 1866 p. 225; Chem. Centralbl. 1866 p. 156; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 128.

2) Jahresbericht 1863 p. 451.



einem Destillirapparate behufs Wiedergewinnung des Spiritus (von 85° T.) abdestillirt; das Phlegma, welches einen grossen Theil der Unreinigkeiten der Melasse enthält, lässt man unbenutzt fortlaufen. Von 300 Pfd. Melasse erhält man eine Schlammpresse voll Zuckeralk, welcher dann mit reinem Wasser verdünnt und in zwei geschlossenen Gefässen (von 6 Fuss Höhe und 2½ Fuss Durchmesser) durch einen Strom Kohlensäure zersetzt wird. Diese Saturation ist ziemlich schwierig; sie erfordert nicht nur viel Zeit (¾ Stunden), sondern auch Vorsicht, um den noch in der Lösung befindlichen Spiritus nicht zu verlieren; derselbe wird auch aus dieser Lösung abdestillirt und mit 85° T. wieder gewonnen. Nach vollständiger Ausfällung des Kalkes in Form von kohlensaurem Kalke und nach beendigtem Entgeisten der Lösung wird jener in den mechanischen Fachfiltern (sogenannten Schlammpressen) zurückgehalten und die erhaltene Zuckerlösung ebenso behandelt wie gewöhnlich in den Zuckerfabriken, d. h. sie wird über Knochenkohle filtrirt und im Vacuum zum Krystallisationspunkte eingedickt. Die so gewonnene Zuckermasse hat ein sehr schönes Aussehen und krystallisirt fast vollständig. Sie hat nach einer Analyse von Weiler (Chemiker des Vereins für Rübenzuckerindustrie in Prag) folgende Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	12,886
Zucker (durch Polarisation bestimmt) . . . . .	66,000
Organische Substanzen . . . . .	13,801
Kali- und Natronsalze . . . . .	7,129
Kalksalze etc. . . . .	0,184
	<hr/> 100,000

Es kommen somit auf 100 Th. Zucker 31,929 Th. fremder Substanzen, nämlich:

Kali- und Natronsalze . . . . .	10,801
Kalksalze . . . . .	0,217
Organische Substanzen . . . . .	20,911
	<hr/> 31,929

In 100 Th. fester Substanz waren demnach 76 Th. Zucker, und wenn man annimmt, dass je 1 Th. fremder Beimengung 1 Th. Zucker praktisch ungewinnbar macht, so würden von 100 Th. fester Substanz 52 Th. Zucker praktisch gewonnen werden können. — Nimmt man in runder Zahl 50 Proc. Ausbeute an, ferner dass in 100 Th. käuflicher Melasse 80 feste Theile enthalten sind, von denen 15—20 Th. in der Fabrikation abgeschieden werden, so kommt man zu dem Resultate, dass hierbei 30 Pfd. Zucker aus einem Centner Melasse gewonnen werden können; je nach der Zusammensetzung der käuflichen Melasse wird diese Ausbeute jedoch immer variiren. Der von obiger Füllmasse abgezogene klare Syrup enthielt nach Weiler's Untersuchung:

Wasser . . . . .	19,889
Zucker . . . . .	51,800
Organische Substanzen	17,770
Kali- und Natronsalze	10,541
	<hr/> 100,000

Der abgezogene Syrup enthielt also Zucker, Salze, organische Substanzen und Wasser fast genau in demselben Verhältnisse, wie die gewöhnliche Melasse. Wenn man bedenkt, dass mittelst des beschriebenen Verfahrens aus Melasse, welche in 100 Th. fester Substanz ca. 3 Th. Zucker enthält, eine Zuckermasse gewonnen wurde, die auf 100 Th. fester Substanz 76 Th. Zucker enthielt, so ist das eine Veredelung des Produktes, welche einer nähern Prüfung unterworfen zu werden verdient.

C. Scheibler<sup>1)</sup> liess sich folgendes Verfahren der Gewinnung des Zuckers aus der Melasse (für Frankreich) patentiren. Nachdem man den Zuckergehalt der Melasse ermittelt, fügt man auf 1 Aeq. Rohrzucker 3 Aeq. Aetzkalk zu. Hierauf lässt man die Masse gestehen und trocknet sie bei 110°, bis sie zerreiblich geworden. Dann wäscht man sie mit Alkohol von 40 Proc. Das trockene reibbasierte Kalksaccharat ist in schwachem Alkohol weit weniger löslich als der feuchte und neugebildete Zuckerkalk. Hierin liegt der Schwerpunkt des Verfahrens. Nach 2—3maligem Waschen wird der Zuckerkalk als rein angesehen. Er dient zur Läuterung des Rübensaftes, in welchem er unter Mitwirkung der Wärme in Kalk und Zucker zerfällt. Das Saccharat kann auch direct mit Wasser behandelt werden, wodurch es sich in Kalk und in einbasisches Saccharat zersetzt, welches letztere leicht mit Kohlensäure saturirt werden kann.

C. Scheibler<sup>2)</sup> stellt Versuche an über die Klärung der Zuckerlösungen vor dem Polarisiren derselben. Eine der wesentlichsten Bedingungen bei der optisch-saccharometrischen Untersuchung der Zuckerlösungen ist es, zunächst Sorge dafür zu tragen, dass diese Lösungen nicht allein möglichst farblos sind, sondern auch nicht die geringste Trübung zeigen, da trübe oder auch nur schwach opalisirende Flüssigkeiten das Einstellen gleicher Farben an der Soleil'schen Quarzdoppelplatte mehr oder weniger erschweren. Das Klären der Zuckerlösungen mit basisch-essigsauerm Bleioxyd hat in vielen Fällen, so z. B. beim Rübensafte, bei den Füllmassen etc., keine

1) C. Scheibler, *Bullet. de la société chim.* 1866 V p. 316.

2) C. Scheibler, *Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie* im Zollverein 1866 p. 32; *Zeitschrift für analyt. Chemie* 1866 p. 240; *Engl. Journ.* CLXXX p. 307; *Deutsche illustr. Gewerbezeit.* 1866 No. 18; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 221; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 767; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 113.



Schwierigkeiten, weil die durch den Bleiessig bewirkte Fällung hierbei grobflockig erscheint und leicht abfiltrirbar ist. Anders verhält es sich dagegen bei der Klärung der Lösungen vieler Rohzucker, namentlich den ersten Produkten, sowie mitunter auch bei centrifugirten zweiten Produkten. Diese liefern, mit Bleiessig, wenn auch in noch so geringer Menge, versetzt, sehr häufig ein trübes, stark opalisirendes Filtrat; diese an sich bekannte Erscheinung zeigte sich dem Verf., namentlich bei den diesjährigen Zuckern, auffallend häufig, sodass er sich veranlasst fand, nach Mitteln zu suchen, die diesem Uebelstande abhelfen. Das schon früher für solche Fälle empfohlene Mittel, welches darin besteht, dass man der mit Bleiessig versetzten Zuckerlösung ein Paar Zehntelgramme festes kohlenstoffsaures Ammoniak zusetzt, wodurch eine massige Fällung erfolgt, führte bei Zuckern der diesjährigen Campagne eigenthümlicherweise fast nie zu dem gewünschten Ziele, obwol der Verf. es im vorigen Jahre durchgängig mit dem besten Erfolge anwendete. Ebenso wenig genügte der von *Ventzke* vorgeschlagene Zusatz von Alaunlösung; es entsteht dann zwar eine massige Fällung, das anfangs klare Filtrat pflegt jedoch meistens nach einiger Zeit in Folge einer weitem Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd dennoch trübe zu werden. Auch die von *Ventzke* schon früher empfohlene „Neutralisation der alkalisch-zuckerigen Lösungen mittelst Essigsäure“ führte zu keinem Resultat. Es liegt auf der Hand, dass man behufs Beseitigung der in Rede stehenden Erscheinung den betreffenden Zuckerlösungen, ehe man sie mit Bleiessig versetzt, einen Zusatz zu geben hat, der an sich die Drehung der Polarisationsebene nicht beeinflusst, während er mit dem Bleioxyd einen vollständig fällbaren, durch Filtration leicht zu entfernenden Niederschlag giebt. Von den zahllosen in dieser Beziehung möglichen Zusätzen, von denen viele versucht wurden, entsprach keiner so allen Erwartungen, als ein kleiner Zusatz einer Gerbsäureauflösung, welcher den Zuckerlösungen vor dem Fällen mit Bleiessig gemacht wird und mit letzterem einen grossflockigen, leicht abtrennbaren Niederschlag in der Auflösung erzeugt, sodass das Filtrat völlig klar und glänzend blank erscheint und sich mit dem Polarisationsinstrument vortrefflich untersuchen lässt. Hierzu genügt meist eine sehr geringe Menge von Gerbsäure, die man vorher in Wasser löst und dem zu untersuchenden Zucker zusetzt. Besser ist es jedoch, besonders wo täglich viele Untersuchungen zu machen sind, sich eine etwa 5procentige Gerbsäurelösung vorrätig zu halten, von der man 10—20 Tropfen, je nach der Qualität des vorliegenden Rohzuckers, demselben zufügt, bevor man mit Bleiessig fällt. Da die rein wässrige Gerbsäurelösung bei ihrer Aufbewahrung schimmeln und damit verderben würde, so thut man wohl, derselben gleich bei der Darstellung einen kleinen Zusatz von Alkohol zu geben, wodurch sie voll-

kommen haltbar wird.. Es braucht wol kaum noch bemerkt zu werden, dass durch Anwendung von Gerbsäure die Drehungsgrösse der Polarisationssebene bei Zuckerlösungen in keiner Weise beeinflusst werden kann, was zudem von des Verf. Assistenten Herrn Dr. F. Dehn durch genaue synthetische Versuche mit reinem Zucker bestätigt wurde.

E. Anders <sup>1)</sup> verbreitet sich über die technische Zuckerbestimmung durch die Polarisation und hebt namentlich die Fehlerquellen hervor, die bei Anwendung der Methode von Ventzke entstehen können. Wir verweisen auf die Abhandlung<sup>2)</sup> Dasselbe gilt von einer Notiz C. Stammer's <sup>3)</sup> über eine Einrichtung am Polarisoskop, wenn es sich um die Bestimmung sehr geringer Zuckermengen handelt.

c) Rohrzucker etc. etc.

Ch. A. Goessmann <sup>3)</sup> hat eine Beschreibung der Zuckerfabrikation auf Cuba veröffentlicht, die, was namentlich die Läuterung betrifft, grosses Interesse darbietet.

In ähnlicher Weise wie früher Mulder <sup>4)</sup>, Renner <sup>5)</sup>, Alexander und Morfit <sup>6)</sup>, Moinier <sup>7)</sup> u. A. Analysen von Rohrzucker ausgeführt haben, hat gegenwärtig J. L. Kleinschmidt <sup>8)</sup> in St. Louis (Missouri) eine Anzahl Zuckersorten analysirt.

---

1) E. Anders, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1866 X p. 321; Dingl. Journ. CLXXXII p. 331.

2) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXXII p. 160.

3) Notes on the manufacture of sugar in the island of Cuba by Ch. A. Goessmann, Syracuse (N.-Y.) 1865. (Der Redaktion der Jahresberichte vom Herrn Verf. übersandt.)

4) Jahresbericht 1858 p. 314.

5) Jahresbericht 1858 p. 315.

6) Jahresbericht 1858 p. 317.

7) Jahresbericht 1860 p. 364.

8) J. L. Kleinschmidt, Dingl. Journ. CLXXXI p. 306; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1331.



Herkunftsart und Bezeichnung		Farbe	Korn
Havanna B. gedeckter Zucker. Kisten	—	trocken	fein und hart
— — —	—	graulichweiss	—
— F. Muscovado.	Fässer	hochgelb	—
R. F. et C. M. —	—	grauweiss	weich
Mantanzas B. M. Musc.	—	gelblichweiss	—
Havanna J. M. Musc.	—	grauweiss	—
— Musc. Fässer	—	gelbweiss	—
— A. Kisten	—	fast weiss	fein und hart
— — —	—	— etwas gelbl.	—
— Musc. Fässer	—	graulichgelb	weich
Puerto Rico. Fässer	—	hellgelb	—
Havanna. Musc. Fässer	—	grauweiss	mittel
— Kisten	—	gelb	—
— Musc. Fässer	—	grauweiss	gut
— C. Kisten	—	hellbraun	griesig
— B. —	—	braun	gut
— — —	—	—	—
— — —	—	lichtgelb	—
— — —	—	lichtbraun	—
— — —	—	—	griesig
— Musc. Kisten	—	—	gutmittel
— — —	—	braun	mittel
— Fass, geschleudert	—	hellbraun	grob
Puerto Rico. Molassis	—	lichtbraun	—
— — —	—	hellbraun	sp. Gew. 133,3
— — —	—	—	sp. Gew. 135,4
Havanna Muscovado	—	dankler als 26	—
— — —	—	—	—
Newyork (clayed)	—	—	—
— gemischt mit Stärkezucker	sehr dunkel	—	sp. Gew. 138,3 bei 78° F.
Sorghum Molassis	—	hellbraun	—
Cuba. Fässer	—	—	mittel
Havanna, geschleudert, Kisten	—	—	glänzend grob

Vorstehende Bestimmungen wurden chemisch nach der Barreswill-Fehling'schen Methode angestellt. Die optischen Bestimmungen sind mit einem Soleil'schen Polarisationsapparate gemacht. Es ist stets das Mittel aus wenigstens sechs Beobachtungen genommen. Was die Zucker anbelangt, so ist es wol nicht möglich, sich aus diesen Bestimmungen die verschiedenen Gehalte an Traubenzucker zu erklären. Es greift gegenwärtig auf Cuba, wie der Verf. sich bei einem Aufenthalt daselbst im December 1865 überzeugte, immer mehr die Gewohnheit an, sich in flachen offenen Pfannen oder vielmehr Kesseln und im Vacuumapparate zum groben Korn zu kochen, den Sud in

Chemisch		Optisch		Geruch etc.
Nummer	Fruchtzucker			
7	0,60	95 $\frac{1}{4}$	trocken	stark, weisse Klumpen dazwischen
7	0,61	95 $\frac{1}{4}$	—	gut —
5	6,09	85 $\frac{1}{2}$	nicht trocken	stark
8	0,90	92	feucht	weinig
3	0,47	92,7	—	—
1	3,20	91	—	nach Brot
8	3,9	89 $\frac{1}{2}$	—	nach Molassis
8	1,14	97 $\frac{1}{2}$	trocken	gut klumpig
76	1,50	97 $\frac{1}{4}$	—	—
23	4,08	85	feucht	nach Molassis
07	3,05	88	nicht trocken	angenehm
36	4,3	86 $\frac{1}{4}$	feucht, Wasser 4, 8 P.	nach Molassis
68	3,5	91 $\frac{1}{4}$	trocken	nach Tabak
59	4,8	87,9	feucht	nach Molassis
30	5,0	89,7	nicht trocken	nach Tabak
97	3,3	91,6	trocken	— — schwach
00	4,35	91,6	nicht trocken	— — —
73	2,7	91,0	feucht	angenehm
25	4,4	91,5	nicht trocken	nach Brot
1	3,01	—	trocken	nach Tabak
28	6,02	89,0	nicht trocken	nach Brot, schwach
21	3,06	91,4	—	nach Molassis
85	2,22	95,0	klebrig	weinig
88	18,2	45 $\frac{3}{4}$	dünn, setzt Zucker ab	weinig angenehm
34	15,95	51,3	— —	scharf, wenig, angen.
98	15,6	47,5	— —	—
35	13,7	48,5	dicker	weinig nach Musc.
54	11,9	56	dünn, geringer Zuckerabsatz	angenehm wenig
01	13,13	50	dünn	weinig
54	23,52	47 $\frac{1}{2}$	dick	etwas verbrannt
50	20,20	—	dick	eigenthüml. säuerlich
83	3,7	88	feucht, Wasser 4, 8 P.	säuerlich, wenig
24	2,0	95	klebrig	gut

ehen offenen Pfannen von Eisenblech, 10 Fuss lang, 4 Fuss breit,  $\frac{1}{4}$  Fuss hoch, stehen zu lassen und dann nach 2—4 Tagen den Zucker durch Schleudern in Centrifugalmaschinen von der Melasse zu trennen. Die Nummern 23 und 33 sind auf diese Weise erzeugt.

Die Puerto-Rico-Molassen, obgleich sie nicht mehr Rohrzucker enthalten als die Muscovados, stehen gewöhnlich höher im Preise, was ihrem angenehmen Geschmack und ihrer hellern Farbe zugeschrieben werden kann. Die Sorghum-Molasse ist der rohe, in offenen Pfannen eingedickte Saft, wie er jetzt in grosser Menge im südlichen Illinois und Missouri von den Farmern erzeugt wird. Der untersuchte ist



eine geringe Sorte. Diese Molasse hat eine dunkelgelbe Farbe, angenehm säuerlichen Geschmack, etwas scharf, und eignet sich mehr zum Essen auf Brot als zum Versüssen von Kaffee etc. Sie giebt einen ausserordentlich starken Niederschlag mit Bleiessig, der sich nur sehr schwierig absetzt. Die grosse Menge von Fruchtzucker im Verhältnis zum Rohrzucker zeigt, dass sie sich zur Darstellung von Zucker nicht eignet, da bekanntlich jedes Procent Fruchtzucker 1 Proc. krystallisirbaren Zucker in die Melasse führt. Der Verf. analysirte ferner zahlreiche Zwischenprodukte der Zuckerraffination, hinsichtlich deren auf die Abhandlung verwiesen sei.

Cameron <sup>1)</sup> berichtet über das Vorkommen von Insekten im Rohrzucker. Niccol hat zu London, wo mehr als an anderen Orten der gemeine Mann viel Rohrzucker (Farin) verbraucht, ein Werk über den Zucker herausgegeben, und darin auch die von Prof. Cameron (in Dublin) damit angestellten mikroskopischen Untersuchungen aufgenommen. Der Verf. erhielt von der Polizeibehörde Dublins den Auftrag, die gebräuchlichsten Nahrungsmittel der Einwohner in sanitätlicher Beziehung zu prüfen, nahm daher auch den daselbst feil gebotenen Rohrzucker vor und entdeckte darin Millionen von Insekten zweierlei Art, von denen die eine zu den Scarabäen, die andere zu den Acaroiden oder Milben gehört. Die Scarabäen scheinen in ihrer Eigenschaft als Fleischfresser sich lediglich der Jagd auf die Acaroiden hinzugeben und daher nur auf Kosten der letzteren zu leben. Untersucht man aufmerksam eine Handvoll Rohrzucker, so bemerkt man hier und da röthlichen Staubkörnern ähnliche Punkte, welche sich bewegen. Vermittelt des Mikroskops beobachtet man an ihnen scharfe Kiefer, einen schuppigen Kopf mit zwei fortwährend sich bewegendenden, federbuschähnlichen Fühlhörnern, broncefarbige Körperdecke und Füsse mit spitzen Krallen. Es gelingt auch, im Innern einiger Rohrzuckerklumpen in eine raue Hülse eingeschlossen die Larven und Puppen dieser Thiere aufzufinden. Was die Acaroiden betrifft, so ist man erstaunt über ihre unzählige Menge in einer Prise desselben, welche man unter starker Vergrösserung sieht. Man kann sich kaum etwas Hässlicheres vorstellen als diese Thiere; beim ersten Anblick gleichen sie der Krätzmilbe, sind aber länger, rauhaariger und haben grössere Krallen. Sie bewegen sich nicht und scheinen halb erstarrt zu sein; kaum dass sie ihre Beine und ihre Saugrüssel ein wenig rühren. Ihrer scheinbaren Schwerfälligkeit darf man jedoch nicht immer trauen. Hat man sie nämlich auf einer Glasplatte unter das Mikroskop gebracht, so begeben sie sich so rasch auf die Flucht, dass

1) Cameron, Journ. de chimie méd. 1866 p. 129; Wittstein's Vierteljahrsschrift XV p. 591; Polyt. Notizbl. 1866 p. 362.

man zu ihrer Beobachtung ihnen kaum rasch genug folgen kann; auch besitzen sie ein so zähes Leben, dass sie zwischen Glasplatten eingeschlossen, erst nach 1 bis 2 Stunden sterben. Es ist kaum anzunehmen, dass die Einführung dieser Unzahl lebender und lebenszäher Insekten in den menschlichen Organismus keine üblen Folgen für die Gesundheit der Consumenten nach sich ziehen sollte. Zudem sind die Acarus begierig nach Menschenfleisch, verlassen den Zucker und gehen auf die Haut der Kaufleute, welche damit handeln, und der Personen, welche ihn anwenden, über. Die Commis, welche oft genöthigt sind, die Hände mit dem Rohzucker in Berührung zu bringen, bekommen eine Art Krätze, die ihre Hände und Handgelenke befällt, die übrigen Körpertheile aber verschont. Sie ist unbezweifelt Folge des Vorkommens jenes Thieres im Zucker, und unter den mit Rohzucker Handelnden so bekannt, dass sie sogar einen eigenen Namen (Zuckerkrätze) bekommen hat. Der Acarus fehlt niemals im Rohzucker, und Hassall, der im Jahre 1863 mit der Prüfung von 72 Proben Rohzucker beauftragt war, fand in einem halben Kilogr. 100,000 dieser Thiere. Cameron zählte in einer Probe von  $\frac{1}{2}$  Grm. Gewicht 500 Thiere, in  $\frac{1}{2}$  Kilogr. einer zweiten Probe 42,000 und in  $\frac{1}{2}$  Kilogr. einer dritten 268,000. Der weisse raffinierte Zucker enthält übrigens niemals lebende Acarus, und kaum trifft man hie und da einige Reste von ihrer Häutung darin an; es fehlt ihnen hier an der stickstoffhaltigen Nahrung, ohne welche sie nicht bestehen können.

C. D. Braun<sup>1)</sup> fand eine neue Reaction auf Traubenzucker (Glycose)<sup>2)</sup>. Erwärmt man Traubenzuckerlösung mit Kalioder Natronlauge, mit Baryt- oder Kalkwasser, oder endlich mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so erhält man (in nicht sehr concentrirten Lösungen) eine citronengelb gefärbte Flüssigkeit, die ihre Farbe beim Eintropfen von Pikrinsäurelösung und bei erneuertem Erhitzen bis zum Kochen in tief blutroth verwandelt. Von den genannten basischen Agentien wirkt Natron- oder Kalilauge am kräftigsten. Für den praktischen Chemiker ergiebt sich aus diesem Verhalten der Pikrinsäure eine recht brauchbare Reaction zur Nachweisung der Glycose. Die Pikrinsäure bereitet man hierbei am besten von der Concentration, wie der Verf. dieselbe zur Nachweisung von Blausäure benutzte, so dass auf 1 Theil Säure 250 Theile Wasser

1) C. D. Braun, Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 185; Dingl. Journ. CLXXX p. 327; Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 411; Chem. Centralbl. 1866 p. 218; Polyt. Notizbl. 1865 p. 27.

2) Das von R. Böttger zu diesem Zwecke schon vor 10 Jahren empfohlene Verhalten des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds unter gleichzeitiger Mitwirkung einer Auflösung von kohlensaurem Natron scheint uns ein, wenn auch nicht gerade schärferes, so doch mindestens ebenso gu-



kommen. Man verfährt bei der Prüfung zweckmässig in der Weise, dass man in die mit etwas Natronlauge versetzte Traubenzuckerlösung, nachdem sie auf etwa  $90^{\circ}\text{C}$ . erhitzt worden ist, ein Paar Tropfen Pikrinsäurelösung giebt und dann zum Kochen erhitzt. War die Traubenzuckerlösung nur einigermaassen concentrirt, so erhält man jetzt eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit, während die Farbe in verdünnten Traubenzuckerlösungen tief roth erscheint. Da Rohrzucker dieses Verhalten durchaus nicht zeigt, so dürfte sich für den Praktiker hier von ein einfaches Mittel ableiten, um Traubenzucker in Rübenzucker und dergl. zu erkennen. Für den praktischen Arzt wird die neue Reaktion ebenfalls von Interesse sein, um in gegebenen Fällen zu entscheiden, ob ein fraglicher Harn diabetisch sei oder nicht. Verf. hatte verschiedene Male Gelegenheit den Harn von an Diabetes mellitus Leidenden zu prüfen und erhielt unter Anwendung obiger Reaktion eine sehr stark roth gefärbte Flüssigkeit. Wie Traubenzucker zeigt auch Fruchtzucker und Milchzucker die schöne Reaktion, nicht aber Rohrzucker und Mannit. Zu gleichem Zwecke empfehlen Francqui und de Vyvere<sup>1)</sup> anstatt des von R. Böttger vorgeschlagenen basisch salpetersauren Wismuthoxyd eine alkalische Lösung von Wismuthoxyd, wodurch die Probe noch sicherer und auffälliger wird. Wismuthoxyd löst sich zwar an und für sich nicht in Kalilauge auf, wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Materien, wie Dextrin, Weinsäure etc. Wenn man daher eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure mit einem grossen Ueberschuss von Kali fällt, das Ganze mässig erwärmt und Weinsäurelösung zutropfelt, so löst sich der Niederschlag vollständig auf, noch ehe die alkalische Reaktion wieder verschwunden ist. Setzt man einige Tropfen dieser alkalischen Wismuthoxydlösung zu einer Traubenzucker haltenden Flüssigkeit und erhitzt zum Kochen, so tritt alsbald Verdunkelung ein und das Wismuth schlägt sich metallisch als ein schwarzes krystallinisches Pulver auf die Wand des Glases nieder.

J. Nicklès<sup>2)</sup> empfiehlt folgendes Mittel zur Unterscheidung des Rohrzuckers vom Traubenzucker. Zweifach-Chlorkohlenstoff, wie er durch Zersetzung durch Schwefelwasserstoff vermittelst Chlor bei Gegenwart von Wasserdampf erhalten wird, verhält

tes Resultat zu geben und überdies auch zur Nachweisung der geringsten Mengen von Traubenzucker in Rohr- oder Runkelrübenzucker sich als ausgezeichnetes Reagens zu bewähren. D. Red.

1) Wittstein's Vierteljahrsschrift XV p. 265; Dingl. Journ. CLXXXI p. 236; Polyt. Notizbl. 1866 p. 152; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 238.

2) J. Nicklès, Compt. rend. LXI p. 1053; Bullet. de la société chim. 1866 II p. 90; Journ. für prakt. Chemie XC VII p. 439; Dingl. Journ. CLXXIX p. 315; Chem. Centralbl. 1866 p. 527.

sich gegen Rohr- und Traubenzucker verschieden. Rohrzucker mit dem Reagens einige Zeit lang in einer verschlossenen Glasröhre bis nahe an 100° erhitzt, verändert sein Ansehen allmählig, bedeckt sich mit braunen Flecken und nimmt zuletzt eine mehr oder weniger dunkle Farbe an. Bei längerer Einwirkung erhält die Masse ein theerartiges Ansehen und eine fast schwarze Färbung. Traubenzucker dagegen behält bei gleicher Behandlung seine Farbe und wird selbst bei längerer Einwirkung nicht braun. Der Verf. ist der Ansicht, dass dieser Unterschied in der Einwirkung des Chlorkohlenstoffs von der Bildung einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche, wie Boullay gezeigt hat, den Rohrzucker leicht schwärzt. In der That tritt die Färbung nicht ein, wenn man dem Rohrzucker im Glasrohre etwas Magnesia zusetzt. —

Ein unentbehrlicher Artikel für die Liqueur- und Essigfabrikanten, sowie für Bierbrauer, ist die sogenannte *Zuckercouleur*, da das Publikum einmal daran gewöhnt ist, den Rum, Essig etc. braun zu erhalten. Trotz des ungeheuren Consums von Couleur existiren aber zur Zeit in Deutschland erst 3, in Oesterreich 1 Couleurfabrikant und wird die Fabrikation als Geheimniss angesehen. Es ist daher Allen, die sich für diesen noch einer grossen Ausdehnung fähigen Fabrikationszweig interessiren, ein Schriftchen zu empfehlen, welches Ed. Assmuss, Chemiker in Leipzig, kürzlich darüber veröffentlicht hat<sup>1)</sup> und aus dem wir nachstehend einige Punkte hervorheben. Als Geheimniss der Couleurfabrikanten bezeichnet Assmuss zunächst die Verwendung des billigen Traubenzuckers statt Raffinade, Melis etc., sowie für Essigcouleur den Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zum Zucker, um die Couleur ausnehmend intensiv und feurig zu machen. Es existiren überhaupt nur 2 Arten Couleur, die *Rumcouleur*, die sich nicht ohne Trübung im Essig löst, und die *Essig- und Biercouleur*, die sich nicht ohne Trübung im Alkohol löst, die beide aber sich klar im Wasser lösen. Das Wesentliche der Couleurfabrikation besteht darin, dass man Zucker unter Zusatz von Soda, Aetznatron, Potasche oder Aetzkali, oder, wie bei der Darstellung der Essigcouleur, von kohlensaurem Ammoniak in einem metallenen Gefäss über freiem Feuer so lange kocht, bis sich der Zucker in eine dunkelbraune, fast schwarze, aufgeblähte Masse verwandelt hat, worauf eine gewisse Menge kochenden Wassers allmählig zugegeben wird. Der Alkalizusatz bezweckt einmal die Farbe kräftiger, d. h. intensiver, dunkler zu machen,

1) Die Fabrikation der Zuckercouleur, Rum-, Essig- und Biercouleur. Von Dr. Eduard Assmuss. Mit 3 Holzschnitten. Berlin 1866. Verlag von J. Springer. (Vergl. auch Polyt. Centralbl. 1866 p. 1149; Kurhessisches Gewerbebl. 1866 p. 893; Polyt. Notizbl. 1866 p. 210; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 222.)



andererseits aber die kleine Menge Humussäure, die sich fast stets zu Ende des Couleurekochens bildet, in Auflösung zu erhalten und so eine Trübung der Couleur zu verhindern. Beim Kochen kann das Feuer anfangs, damit der Zucker schneller schmilzt, ziemlich stark sein und so lange verstärkt gehalten werden, als der Zucker noch eine helle oder fuchsrothe Farbe zeigt; sowie derselbe aber eine dunkelbraune Farbe zeigt und stechende graue Dämpfe entwickelt, muss das Feuer gemässigt und die Masse im Kessel beständig umgerührt werden. Beim Kochen der Essigcouleur, die einen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak erfordert, wird die Masse sehr bald dunkel, ohne dass jedoch die Couleur das baldige Fertigwerden verräth. Man hat sich dann nach der Entwicklung des stechenden, grauen Dampfes zu richten; wenn dieser in ansehnlichen Wolken aufsteigt, mässigt man sofort das Feuer. Ist die Couleur fertig gekocht, so giesst man Wasser in einem sehr dünnen Strahl unter fortwährendem Rühren zu. Aus einem Centner Traubenzucker erhält man ebensoviel Couleur, gleichviel ob Rum- oder Essigcouleur. Zur Bereitung von Rumcouleur bringt man 4 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron oder 3 Pfund Aetznatron in den Kessel, übergiesst mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser, macht unter dem Kessel Feuer an und giebt, nachdem das Salz aufgelöst ist, wobei das verdampfende Wasser nach und nach wieder zu ersetzen ist, 120 Pfund Traubenzucker oder 130 Pfund Traubenzuckersyrup zu. Nach dem Fertigkochen giesst man 30—40 Pfund weichen heissen Wassers in feinem Strahl zu. Zur Bereitung von Essigcouleur bringt man 120 Pfund Traubenzucker oder 130 Pfund Syrup in den Kessel, macht darunter Feuer an, setzt 6 Pfund in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöstes kohlensaures Ammoniak zu und lässt nach dem Fertigkochen 30—40 Pfund Wasser zu.

### *Literatur.*

- 1) C. Scheibler und K. Stammer, Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Zuckerfabrikation, Jahrgang V, 1865. Mit 34 Holzschnitten. Breslau, Ed. Trewendt 1866.

Der Jahresbericht über Zuckerfabrikation, über welchen bereits wiederholt referirt wurde, liegt nun im fünften Jahrgange vor. Er zerfällt in folgende Abschnitte: Statistisches und Allgemeines, Landwirthschaftliches (Boden, Dünger, Rüben und andere Zuckerpflanzen, Düngungsversuche etc. etc.), Mechanisches (Feuerungen, Dampfkessel, Dampfmaschinen, specielle Apparate für Zuckerfabriken etc.), Chemisches (Chemie der Zuckerarten, Saccharometrie etc.), Technologisches (neue Verfabrungsarten, Nebenprodukte, Rüben- und Melassebrennerei, Technologie fremder Zuckerpflanzen), Vermischtes und Literarisches. Wie seine Vorgänger, giebt auch der vorliegende

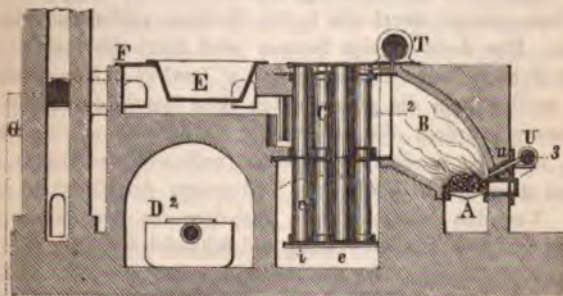
**Jahrgang** eine vollständige Uebersicht über die Gesamtleistungen auf dem Gebiete der Zuckerindustrie und ist auf das Beste zu empfehlen.

- 2) Monier, Emile, Guide pour l'essai et l'analyse des sucres indigènes et exotiques, à l'usage des fabricants de sucre. Résultats de 200 analyses de sucres classés d'après leurs nuances. Paris, E. Lacroix. 1865.
- 3) Cl. Mandelblüh, Leitfaden der Untersuchung der verschiedenen Zuckerarten, sowie der in der Zuckerfabrikation vorkommenden Produkte. Brünn 1867, Buschak und Irrgang.

d) *Knochenkohle.*

Die Darstellung der Knochenkohle geschieht jetzt allgemein durch Verkohlen der Knochen in Töpfen; verschiedene Systeme continüirlicher Oefen sind versucht, aber wieder aufgegeben worden, theils weil sie sich sehr rasch abnutzten, theil weil sie keine befriedigenden Resultate lieferten; alle entwickelten mehr oder weniger die bekannten höchst unangenehm riechenden Gase. Von allen diesen Uebelständen soll der continüirliche Brennofen von Gits & du Rieux <sup>1)</sup> (in Lille) frei sein, der in Fig. 37 im verticalen Durchschnitt nach der Mitte und in Fig. 38 im horizontalen Durchschnitt dargestellt ist. Der Ofen

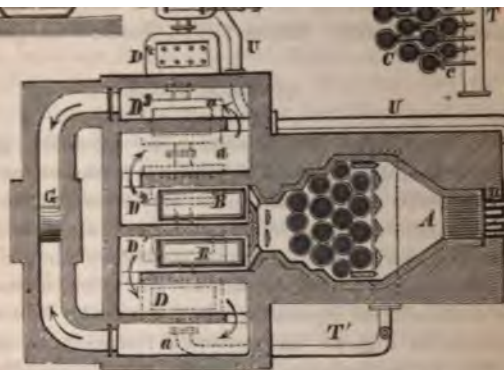
Fig. 37.



besteht aus einer seitlichen Feuerung mit Verbrennungsraum *B*; die verticalen Brenncylinder *C* sind oben durch Röhren *e* mit dem horizontalen, auf der Ofenmauerung liegenden Rohre *T* verbunden (Fig. 37 und 39). Aus diesem Rohre gelangen die in den Cylindern entwickelten Gase durch ein gekrümmtes Rohr *F'* (Fig. 38) in ein erstes Wasch-

1) Gits et du Rieux, Génie industriel, 1866 Février p. 100; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 135; Dingl. Journ. CLXXX p. 359; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1004.





In den gusseisernen Waschgefässen  $D$ ,  $D'$  etc. befindet sich  
 Fig. 40 zeigt, eine rechtwinkelige Scheidewand  $d$ , welche die  
 tendenden Gase zwingt, durch die in den Gefässen enthaltene Flüssigkeit  
 zu gehen. Das dazu nöthige Saugen wird durch die von der Dampf-  
 maschine  $P$  betriebenen Pumpen  $p$  und  $p'$  bewirkt. Von diesen  
 pumpen werden dann die eingesaugten Gase durch das Rohr  $G$   
 der Feuerung gedrückt, die dazu an der Vorderseite mit drei  
 versehen ist; hier werden die Gase fast vollständig verbrannt.  
 fern einen grossen Theil der zum Verbrennen der Knochen nöthigen  
 Wärme. Von den Waschgefässen enthalten die drei ersten  
 misch von gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure, die zwei  
 eine Eisenvitriollösung. In den ersteren erhält man eine Lösung

im Entleeren der Kühlröhren beim Wiederbeleben der Knochenkohle. Die gekörnte Kohle wird bekanntlich in der Zuckerbrikation zum Reinigen und Klären der Säfte benutzt. Es geschieht dies, indem man die Säfte durch dicke Lagen von Knochenkohle hindurch filtriren lässt, wobei sich die in der Zuckerlösung enthaltenen Unreinigkeiten auf ihr absetzen. Die Kohle büsst hierbei allmählig ihre reinigende Kraft ein, und muss man sie, um ihr diese wieder zu ertheilen und sie von Neuem benutzbar zu machen, von den von ihr aufgenommenen Stoffen von Zeit zu Zeit befreien. Am besten und wirksamsten geschieht dies durch Glühen der Kohle bei Abschluss der Luft. Soll das Glühen seinen Zweck vollständig erfüllen, so müssen die einzelnen Kohlentheilchen der gleichen Glühhitze während einer gleichen Zeit ausgesetzt werden, und dürfen erst dann, wenn sie völlig abgekühlt sind, mit der Luft wieder in Berührung kommen. Das Glühen der Kohle geschieht fast immer in eisernen Röhren, die von Feuergasen umspült werden. An die Enden dieser Glühröhren schliessen sich Kühlcylinder an, in welchen die Temperatur der ausgeglühten Kohle wieder so weit abnimmt, dass sie ohne Nachtheil der Luft exponirt werden darf. Die Entfernung der Kohlen aus den Glühcylindern geschah nun bisher immer durch die Hand eines Arbeiters, der einen am Kühlcylinder angebrachten Schieber von Zeit zu Zeit öffnet und das ihm fertig dünkende Quantum Kohle austreten lässt.

Es hat diese Einrichtung den empfindlichen Uebelstand, dass sie das Verweilen der Kohle im Glührohr und im Kühlcylinder, und damit den ganzen Glühprocess in seinem wichtigsten Momente von der Willkür des Arbeiters abhängig macht. Diese zu beseitigen und das Entleeren der Kühlcylinder durch einen selbstthätigen, leicht regulirbaren Mechanismus zu bewirken, ist der Zweck der neuen Vorrichtung. Dieselbe ist durchaus unabhängig von der besonderen Construction des Glühofens, und nur um ihre Anordnung und Wirkungsweise leichter verständlich zu machen, ist sie auf den beigegeführten Zeichnungen in Verbindung mit einem Glühofen dargestellt worden; es ist dazu diejenige Ofenconstruction gewählt worden, welche gegenwärtig am meisten gebräuchlich ist. In Fig. 41 ist ein Theil eines Ofensystems dargestellt, welches aus vier zusammenhängend aufgeführten Ofen besteht. Jeder dieser vier Ofen enthält 18 vertikal stehende Glührohre *A*, welche von *a* bis *b* den Verbrennungsgasen der seitlich angebrachten Feuerungen ausgesetzt sind. Die unteren Enden der Glührohre sind mittels gusseiserner Muffen mit den im Querschnitt rechteckigen Kühlröhren *B* verbunden. Diese stehen unten auf der gusseisernen, am Ofengemäuer befestigten Platte *C* auf. Durch Figur 42—45 sind für einen einzelnen Ofen diejenigen Theile in grösserem Maassstabe dargestellt, welche die neue Vorrichtung bilden. Fig. 42 ist ein Längens-



und Fig. 43 ein Querschnitt durch die unteren Enden der 18 zu einem Ofen gehörenden Kühlröhren *B*. Diese ruhen auf der gusseisernen

Fig. 42.

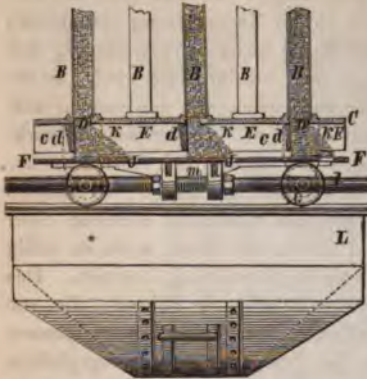
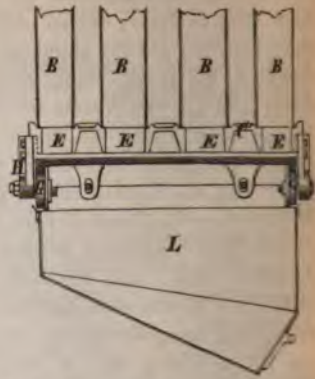


Fig. 43.



Platte *C* auf, welche hierzu auf ihrer oberen Fläche mit angegossenen Leisten versehen ist, zwischen denen die einzelnen Kühlröhren einge-

Fig. 44.



Fig. 45.



passt sind. Für jede Kühlröhre hat die Platte *C* eine dem Querschnitte jener entsprechende Durchbrechung *D*. Auf der unteren Fläche hat die Platte *C* ihrer Längenrichtung nach 8 angegossene Rippen *c*, wodurch 7 nach unten offene Canäle entstehen. Diese sind noch durch die Querrippen *d*, welche sich an die Oeffnungen *D* anschliessen, in einzelne Abtheilungen *E* geschieden, von denen jede durch eine der Oeffnungen *D* mit einem der Kühlrohre in Verbindung steht. Die Rippen *c* und *d* sind deutlich aus den Figuren 42, 43 und 44 zu ersehen; Figur 44 ist eine Oberansicht der Platte *C*. In einem Abstände von etwa 9 Linien unter den Rippen *c* und *d* der Platte *C* ist eine gusseiserne Platte *F* angebracht, von welcher Fig. 45 eine Oberansicht ist. Die Platte *F* ruht auf vier Rollen *G*, welche auf

Zapfen stecken, die von an der Platte *C* angeschraubten Haltern *H* getragen werden. Auf diese Weise kann die Platte *F* in ihrer Längsrichtung unter der Platte *C* um einen gewissen Weg hin und her geschoben werden. Die Platte *F* hat, wie besonders aus Fig. 45 zu sehen ist, 18 sie durchbrechende Oeffnungen *J*, von denen sich je eine unterhalb einer der Abtheilungen *E* befindet, welche von den Rippen *c* und *d* gebildet werden. Wenn die Kühlröhren mit ausgekühlter Kohle gefüllt sind, so sinkt dieselbe durch die Oeffnungen *D* der Platte *C* hindurch und lagert sich auf der Platte *F* auf, indem sie die Kammern *E* zum Theil anfüllt. Wird jetzt die Platte *F* um einen kleinen Weg von links nach rechts fortbewegt, so nimmt das in jeder Kammer *E* auf ihn liegende Kohlenquantum an der Bewegung Theil und es wird während derselben noch neue Kohle aus den Kühlröhren auf die Platte *F* nachgeschossen. Durch die Oeffnung *J* fällt ein bestimmtes Kohlenquantum hindurch und wird in dem Sammelbehälter *L* aufgefangen.

L. Walkhoff<sup>1)</sup> empfiehlt eine Knochenkohlen-Darre. In den Zuckerfabriken handelt es sich bekanntlich darum, die gereinigte Knochenkohle mit dem möglich geringsten Aufwande von Arbeitskraft, Aufsicht etc. zu trocknen, um sie den Glühapparaten übergeben zu können, welche bekanntlich um so besser und vortheilhafter wirken, als sie die Knochenkohle in einem mehr vorgetrockneten Zustande empfangen. Die bisherigen Einrichtungen zum Trocknen der nassen Knochenkohle bestehen in einer Fläche von Eisenplatten; unter denen die Feuerluft des Knochenofens durchzieht, während über denselben die feuchte Knochenkohle in einer der Feuerluft entgegengesetzten Richtung von Arbeitern beständig umgeschaufelt und dabei dem Glühapparate allmählig näher gerückt wird. Diese Operation ist für die Arbeiter sehr lästig, theils wegen der Hitze der Darroplatten unter ihren Füßen, theils wegen der aus der Knochenkohle aufsteigenden Dünste. Auch wird dabei viel Knochenkohle zertreten und verzettelt. Ueberdiess ist dem Fabrikbesitzer gar keine Bürgschaft dafür geboten, dass die Arbeiter die feuchte Knochenkohle gerade auf der dem Glühapparate entgegengesetzten Seite aufgeben und für den Aufwand grosser Kosten die Operation sorgfältig ausgeführt wird. Um diesen Uebelständen abzuhefen und die bisherigen Einrichtungen zu verbessern, bemühte sich der Verf., die ganz unzuverlässige Handarbeit durch eine einfache Maschine zu ersetzen. Fig. 46 zeigt den mechanischen Knochenkohle-Trockenapparat im Durchschnitt und Fig. 47 in der oberen Ansicht. Die von den Knochen-Glühöfen oder dem Dampfkessel abziehende Feuerluft tritt seitwärts bei *a* in die Züge der

1) L. Walkhoff, Dingl. Journ. CLXXXII p. 329.



Darre, welche in Schneckenform durch  $a'$ ,  $b$ ,  $b'$ ,  $c$  und  $c'$  bei  $d$  ausmünden und in den Schornstein geführt werden. Die Knochenkohle

Fig. 46.



(dem unteren Strome der Feuerluft entgegen) langsam der Peripherie der Darre zugeführt und bei  $f$  oder

Fig. 47.



an mehreren beliebigen Punkten derselben von selbst entleert, um in die Glühapparate zu gelangen.

hingegen fällt aus der Schüttelrinne  $e$ ,  $e$  gerade in die Mitte der Kohlendarre, welche durch die schon am meisten abgekühlten Gase in gelindeste Weise erwärmt wird. Von hier wird die Kohle mittelst eines mechanischen Rührers mit verstellbaren Schaufeln  $l$  entgegen) langsam der Peripherie der Darre zugeführt und bei  $f$  oder an mehreren beliebigen Punkten derselben von selbst entleert, um in die Glühapparate zu gelangen. Da am Umfange die heisseste Feuerluft unter die Darre tritt, so ist hiermit die grösste Sicherheit einer zweckentsprechenden Trocknung geboten. Das mechanische Rührwerk besteht aus dem mittleren Ständer  $g$  mit Triebwerk  $h$  und einem Querbalken  $i$ ,  $i$ ; letzterer läuft an den Enden auf Rädern  $k$ , um wenig Reibung zu veranlassen, und trägt die verstellbaren Schaufeln  $l$ , welche je nach ihrer Stellung und Neigung die Kohle rascher oder langsamer zur Peripherie hindrängen.

R. Frühling<sup>1)</sup> macht Mittheilung über ein in Westindien häufig angewendetes Verfahren zur Entkalkung der Knochenkohle, welches namentlich in Etablissements zur Anwendung gelangt, die zugleich die Gewinnung von Rum und Spiritus mit der des Zuckers verbinden. Nachdem man die von den Zuckersiedereien abgegebene Melasse, welcher noch verschiedene zuckerhaltige Fabrikationsrückstände zugesetzt werden können, durch Hefe behufs Umwandlung des Zuckers zu Alkohol in Gährung versetzt und die vergohrene Flüssigkeit abdestillirt hat, zieht man die resultirende Schlempe in grössere Behältnisse ab und lässt hier die in derselben suspendirten Verunreinigungen sich möglichst absetzen. Sobald die Flüssigkeit sich hinlänglich geklärt hat, wird sie noch heiss auf flache Bassins gepumpt, in welchen sich die gebrauchte, zu entkalkende Knochenkohle befindet,

1) R. Frühling, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1866 p. 562; Polyt. Notizbl. 1866 p. 348.

welche zuvor gehörig gewaschen und ausgedämpft ist, um die aufgenommenen Schleim- und Farbsubstanzen möglichst zu entfernen und den Kalk bloss zu legen. Unter fleissigem Umrühren und kräftigem Durcharbeiten bleibt die Kohle 24 Stunden mit der warmen Schlempe in Berührung; die Flüssigkeit wird alsdann abgezapft und die zurückbleibende Kohle sorgfältig mit heissem Wasser wiederholt nachgewaschen. Es entsteht nämlich unter diesem heissen Klima schon bei der Gährung der zuckerhaltigen Maische eine bedeutende Menge Essigsäure aus dem Alkohol, welche die Schlempe stark sauer macht und bei der beschriebenen Manipulation den von der Knochenkohle bei der Filtration der Zuckersäfte aufgenommenen Kalk mit der grössten Leichtigkeit und von der Wärme begünstigt, als essigsauren Kalk in Lösung bringt, welcher leicht ausgewaschen wird. Bei der verhältnissmässig grossen Verdünnung der Essigsäure ist wohl anzunehmen, dass der phosphorsaure Kalk der Knochenkohle nicht in nennenswerther Weise angegriffen werde. Es wird auf diese Art ein sonst unbrauchbares, aber bei der so hohen Temperatur unvermeidliches Zersetzungsprodukt verwerthet, wodurch die geringere Ausbeute an Alkohol einigermaassen gedeckt wird, und es stellt sich diese Anwendung um so vortheilhafter, da es fast unmöglich ist, sich die anderwärts zu diesem Zwecke dienende Salzsäure zu verschaffen.

Zur Bestimmung des Gypses in der Knochenkohle kocht man entweder 1) die feingepulverte Kohle wiederholt mit einer Lösung von chemisch reinem kohlensauren Natron, filtrirt, wäscht aus und fällt aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbarium oder 2) digerirt man die Knochenkohle mit destillirtem Wasser, dem eine hinreichende Menge Salzsäure zugesetzt ist, filtrirt, wäscht aus und bestimmt in dem Filtrat die Schwefelsäure wie bei 1). — Heidenpriem <sup>1)</sup> (in Cöthen) macht nun darauf aufmerksam, dass die zweite Methode falsche Resultate giebt und zwar stets zu hohe (bei den Versuchen um 20—65 Proc. zu hoch), da der schwefelsaure Baryt hierbei andere leichtlösliche Nebenbestandtheile mit niederreisst, die sich durch blosses Auswaschen mit heissem Wasser nicht entfernen lassen. Schmilzt man den bei 2) erhaltenen schwefelsauren Baryt mit kohlensaurem Natron oder digerirt ihn mit Salzsäure, so erlangt man allerdings auch nach diesem Verfahren richtige Resultate, doch wird dasselbe dann sehr umständlich.

---

1) Heidenpriem, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1866 p. 652; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 498.



## Die Gährungsgewerbe.

### A. Gährung im Allgemeinen.

J. C. Lermer<sup>1)</sup> stellte Untersuchungen an über die Hefe. Bis auf die neuere Zeit wurde bekanntlich die Hefe für einen selbstständigen Pilz gehalten. Durch die Untersuchungen von Hoffmann<sup>2)</sup>, Bail<sup>3)</sup>, Pasteur<sup>4)</sup> und Berkley ist die Frage über die Natur der Hefe in ein ganz neues Stadium getreten. Die genannten Forscher haben durch directe Versuche constatirt, dass die Hefe nur aus Entwicklungsformen der Schimmelpilze, und zwar blos aus den Fortpflanzungszellen (Sporen) besteht, welche sich an den Fruchtkästen dieser Pilze entwickeln und die, in gährungsfähige Flüssigkeiten gebracht, sich selbstständig durch Theilung fortzupflanzen vermögen. Durch die Untersuchungen Pasteur's und Anderer wurde endgiltig constatirt, dass die chemische Aktion bei Gährung mit den Lebensvorgängen der Hefe in unmittelbarster Verbindung steht, dass die chemische Wirkung, die wir in gährenden Flüssigkeiten vor sich gehen sehen, auf jenen chemischen Vorgängen beruht, die im Gefolge des Lebensactes der Pilze stehen. Hefe, die zu leben, d. h. sich zu organisiren aufgehört hat, ist nicht mehr im Stande, den Gährungsprocess auszuführen. Je nach dem Endprodukte des zersetzten Substrates unterscheidet man Alkoholhefe, Essigsäurehefe und Milchsäurehefe. Die vorliegende Untersuchung bezieht sich zunächst auf die Alkoholhefe (Bierhefe).

*Alkoholhefe* ist nach Hoffmann, Bail und Berkley ein Abkömmling der gemeinsten Schimmelpilze, deren Sporen allenthalben in der Atmosphäre vorkommen. In zuckerhaltige Flüssigkeiten gerathen, pflanzen sich die Sporen selbstständig durch eine Art Theilung fort, die man seit langer Zeit mit dem Ausdrucke „Knospung“ bezeichnete. Nach Hoffmann finden sich in der Alkoholhefe vorzüglich die Sporen der Schimmelpilze *Penicillium glaucum*, *Ascophora Mucedo*, *Ascophora elegans* und *Periconia hyalina* vor.

In neuester Zeit hat auch Hallier eine bisher unbekannt gebliebene Abstammung der Hefe zur Kenntniss gebracht, die von hohem Interesse ist. Bringt man nach Hallier Hefe auf concentrirte Nahrungsflüssigkeiten, z. B. auf saftige Früchte (angeschnittene

1) J. C. Lermer, Dingl. Journ. CLXXXI p. 223; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1334.

2) Jahresbericht 1860 p. 427; 1865 p. 508.

3) Jahresbericht 1857 p. 312.

4) Jahresbericht 1864 p. 431.

Kirschen, Citronen etc.), so platzen die Hefenzellen und es treten aus denselben kleine Körnchen hervor, die unter Umständen zu Hefenzellen auswachsen oder sich zu langen, fadenförmigen Pflänzchen entwickeln, welche man früher als selbstständige Organismen beschrieb und mit dem Namen *Leptothrix* belegte. *Leptothrix* ist aber keine selbstständige Pflanze, ebenso wenig wie Hefe, sondern eine Entwicklungsform der Schimmelpilze.

Im Nachstehenden wird der Verf. ausser der Bezeichnung „*Leptothrix*“, welche für die eben genannten fadenförmigen Gebilde gilt, auch noch die Bezeichnung „*Leptothrix*-Körner“ gebrauchen. Hierunter versteht man seit Hallier die kleinen Körnchen, welche aus den platzenden Hefenzellen hervortreten und entweder zu Hefe oder zu *Leptothrix* werden.

Die Bierhefe, *Hormiscium cerevisiae*, gab das Material für vorliegende Untersuchungen. Ihre Zellen haben durchschnittlich  $\frac{1}{100}$  Millimeter Durchmesser und sind im normalen Zustande von rundlicher oder etwas elliptischer Form. Nur bei unregelmässiger Gährung treten elliptische oder lange Zellen auf, in welchem Falle selten eine völlige Klärung des Bieres erfolgt. Die Hefenzelle besteht im fertigen, ausgewachsenen Zustande aus der Zellwand, dem der Zellwand anliegenden Primordialschlauche, ferner aus einer körnig-schleimigen Substanz, dem Protoplasma, und einer wässrigen Zellflüssigkeit, die in mehr oder minder grossen Tropfen (Vacuolen) im Protoplasma liegt. Die Vacuolen erscheinen entweder ganz homogen, oder es befinden sich in denselben kleine Körnchen, welche in mehr oder minder zitternder, lebhafter Bewegung begriffen sind. Die Zellwand der ausgebildeten jungen Zelle ist strukturlos. Die Erscheinung concentrischer Schichtung im Momente des Aufquellens bei Einwirkung concentrirter Chromsäure ist nur optisch, denn bei Anwendung des Polarisationsapparates konnte der Verf. kein positives Resultat erhalten. Die Membran besitzt eine ziemlich grosse Elasticität, indem sich die Zellen unter dem Compressorium ziemlich stark platt drücken lassen, ehe ein Aufreissen der Membran erfolgt, wie sich auch noch daraus ergibt, dass die Zellen auf dem Objektträger, bei hinreichend dichter Aneinanderlagerung, einem aus sechsseitigen Zellen bestehenden Parenchymgewebe gleichen. Die Zellwand besteht aus Cellulose; da sie aber mit Jod und Schwefelsäure nicht die bekannte Blaufärbung zeigt, hat de Bary sie mit dem Namen Pilzcellulose belegt. Der Primordialschlauch (Mohl) oder die Hauptschicht (Pringsheim) liegt der Zellwand enge an. Er ist ein sehr zartes, aus Eiweisskörpern bestehendes Häutchen, welches das Protoplasma umkleidet und aus letzterem entstand. Jod färbt dasselbe deutlich braungelb. Das Protoplasma ist eine schleimig-körnige, aus Eiweisskörpern bestehende



Substanz, welche besonders bei älteren Zellen eine (optisch) grünlich-bläuliche bis hellbläuliche Färbung zeigt. Das Protoplasma jugendlicher Hefenzellen besteht aus einer sehr feinkörnigen, fast hyalinererscheinenden, körnigen Masse, an welcher man erst nach Einwirkung verdünnter Säuren die körnige Beschaffenheit wahrnimmt. Bringt man jugendliche Zellen mittelst des Compressoriums zum Platzen, so findet man das Protoplasma aus vielen rundlichen Zwischenräumen (Kammern) bestehend, die mit Flüssigkeit gefüllt sind und die Plasmakörner enthalten. Besonders deutlich ist dies an älteren Hefenzellen wahrnehmbar, an welchen ebenfalls eine stete hin und her rückende Bewegung der Plasmakörner sichtbar ist. Beim Platzen der Zellen eilen die Körner unter wimmelnder Bewegung aus ihren Kammern davon und zerstreuen sich in die Flüssigkeit. Mit dem Altern der Zelle verschwindet successive das Protoplasma, indem es zum Aufbau der Plasmakörner verwendet wird, wobei diese nicht selten eine so beträchtliche Grösse annehmen, dass zwei oder mehrere den Inhalt der Mutterzelle ausfüllen. Die Protoplasmakörner sind sehr stark lichtbrechend; in ihrem Inneren konnte der Verf. keine weitere Struktur erkennen, wol aber bemerkte er, dass sie häufig kleine Knöspchen tragen und sohin wahrscheinlich schon in der Mutterzelle wieder abschnüren, wofür auch die Thatsache spricht, dass Hefenzellen mit grossen Vacuolen in frischer Bierwürze ihre Vacuolen allmählig mit Körnchen füllen, so dass die Vacuolen gänzlich verschwinden. Bei sehr starker Vergrösserung gewahrt man, dass die Protoplasmakörner meist eine längliche Gestalt haben, und zwar tritt dies besonders deutlich beim Platzen der Zelle vor Augen. Das Protoplasma von Zellen in frischer Bierwürze ist der Sitz kräftigster Neubildung.

Zu *Reagentien* und anderen Flüssigkeiten zeigte die Hefe folgendes Verhalten: Durch längeres Verweilen der Hefe in Wasser werden die Vacuolen auffallend vergrössert und reichen dann nicht selten ihre Grenzen bis nahe an die Wand der Zelle. Die Vergrösserung der Vacuolen steht im Zusammenhange mit einer Aufquellung der Hefenzellen. Beide Erscheinungen beruhen auf dem Process der Membrandiffusion, in Folge welcher nicht nur Wasser von der Zelle aufgenommen, sondern auch Flüssigkeiten des Zellinhaltes an das umgebende Medium abgegeben werden. Eine derartige Hefe hat, wie den Praktikern längst bekannt ist, viel von ihrer zuckerzersetzenden Eigenschaft eingebüsst. Jodlösung färbt die Zelle nur mehr schwach gelblich, Zucker und Schwefelsäure bringen eine kaum mehr unterscheidbare rosenrothe Färbung hervor, was wol schliessen lässt, dass die Menge der Eiweisskörperchen durch Einwirkung des Wassers bedeutend vermindert wurde. An *einigen* Zellen löst sich der Primordialschlauch von der Zellwand ab, indem der Zellinhalt contrahirt wird; in anderen haben sich die

Plasmakörner beträchtlich vergrößert und erscheinen nun (optisch) grünlich-bläulich gefärbt. Hefe mit grösseren und gleichzeitig farbig erscheinenden Körnern sah der Verf. niemals mehr zur Abschnürung kommen. An solchen Hefenzellen färben sich durch Jod nur mehr die Plasmakörner braungelb; vom schleimigkörnigen Protoplasma ist auch nichts mehr zu sehen. Chromsäure löst die Membran allmählig unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge Plasma oder der Körner auf. Eine Contraction des Primordialschlauches ist hier seltener zu sehen; Jodlösung contrahirt hier manche Zellen. Kalilauge färbt die in Wasser aufgeschwemmte Hefe bräunlich. Die Zellen erhalten hierbei ein hyalines Aussehen und die Körner des Plasmas treten deutlich unter Annahme einer (optisch) grünlich-gelblichen Färbung hervor. Nach längerer Einwirkung von Kalilauge scheint eine Verflüssigung des Protoplasmas einzutreten, indem die früher in demselben gebetteten Körner nun unbehindert und oft ziemlich lebhaft sich zu bewegen beginnen. Bei Anwendung stärkerer Lauge nehmen die Hefenzellen ein bis auf die Plasmakörner ganz gleichartiges Aussehen an. An einer so veränderten Zelle ist die Membran nicht zu sehen, tritt aber auf Zusatz von Jod alsbald wieder hervor. Dieses Reagens bewirkt nämlich an der Hefenzelle eine Contraction des sich braungelb färbenden Protoplasmas, wobei die Membran mindestens theilweise freigelegt wird. Der plasmatische Inhalt erhält an seiner Peripherie eine gezahnte Contour, eine Gestaltänderung, die, wie der Verf. sich überzeugt hat, hin und wieder auch die Membran ergreift. Diese Gestaltveränderung der Hefenzellen erinnert sehr an die sternförmige Verschrumpfung der Blutkörperchen, welche bekanntlich bei deren Eintrocknung auftritt. Zusatz von Schwefelsäure entfärbt die Zellen wieder oder macht sie in eine Unzahl kleiner Körnchen zerfallen, die mit Körnchen von ausgeschiedenem Jod untermischt sind. Concentrirte Kalilauge löst die durch längere Zeit bei erhöhter Temperatur digerirten Zellen vollständig auf. In einer mit kalkhaltiger Kalilauge vermischten, in Wasser aufgeschwemmten Hefe scheiden sich eine Menge Krystalle von oxalsaurem Kalk in Quadratoctaedern ab. Im Fassgeläger finden sich aber stets Krystalle von oxalsaurem Kalk, oft die Grösse der Hefenzellen mehrmals übertreffend. Chromsäure wirkt auf die Zellen sehr energisch und ist, in verschiedenen Concentrationsgraden angewendet, allen anderen Säuren vorzuziehen. Concentrirte Chromsäurelösung bewirkt augenblickliche Contraction aller Hefenzellen; dabei wird die oft sehr feinkörnige Struktur des Protoplasmas jugendlicher Zellen deutlicher sichtbar. Nach einigen Minuten löst sich die Membran vom Zelleninhalte los und dieser zieht sich immer mehr zusammen. Nach einiger Zeit sieht man nur mehr kleine, regelmässige, runde Ringe mit Vacuolen, welche später auch noch voll-



ständig gelöst werden, während die Zellmembran nicht unbeträchtlich aufquillt und dann rasch in Lösung übergeht. Bei Anwendung dieses Reagens in nicht zu verdünnter Lösung ergab sich auch die sehr interessante Beobachtung, dass ganz jugendliche Hefenzellen noch keine Membran besitzen; die Membran der Mutterzelle grenzt nur bis an die Verbindungsstelle der Protoplasmamasse der Mutter- und Tochterzelle. Desgleichen findet an den grösseren Körnern in den Hefenzellen bei Anwendung des genannten Reagens wol Contraction der Körner, aber keine Abscheidung einer Membran statt, und erscheinen diese Körner selbst bei 3000- bis 5000facher Vergrösserung als gleichartige, stark lichtbrechende Körner ohne irgend welche Struktur im Inneren. Unter den verschiedenen Salzen bewirken besonders Chlorzink und Chloraluminium Contraction unter Freilegung des Primordialschlauches; weniger energisch wirken salpetersaures Silber, schwefelsaures Kupfer etc. auf die Hefenzellen ein. Kupferoxydammoniak bewirkt nur an manchen Zellen eine bläulich-graue Färbung.

Von indifferenten Stoffen bewirken concentrirte Zucker- und Glycerinlösungen Contraction des Primordialschlauches; weniger kräftig contrahiren concentrirte Dextrinlösung und sehr concentrirte Bierwürze. Reine Candiszuckerlösung, selbst in sehr verdünntem Zustande (2- bis 8procentige), contrahirt die Hefenzellen und beeinträchtigt ihre gährungsfähige Wirkung. Ebenso wie Reagentien wirken Temperaturerhöhungen alterirend auf die Hefenzellen ein; junge Hefe wird schon bei  $27^{\circ}$  C. granulös, während dies bei alter Hefe erst bei  $40^{\circ}$  C. und darüber stattfindet. Bierwürzen, über  $45^{\circ}$  C. erhitzt, hören zu gähren auf, und wird auch über dieser Temperatur bei mehrtägiger Digestion keine Gährung mehr eingeleitet, während mit Hefe versetzte Würze bei  $35^{\circ}$  C. schon in einer halben Stunde lebhaft Gasblasen entwickelt. Absoluter Alkohol contrahirte die Hefenzellen beträchtlich, und in Folge von Wasserentziehung bauchten sich die Zellen von einer Seite stark ein, so dass sie ein napfförmiges Ansehen bekamen; andere hatten die Zellwand aufgesprengt und einen Theil des Protoplasmas entlassen. Durch Wasserentziehung werden die Zellen gänzlich getödtet, weshalb auch Trocknen der Hefe zur Conservation nicht mit Vortheil angewendet werden kann. Bringt man künstlich getrocknete Hefe mit Wasser zusammen, so bemerkt man an den meisten Zellen ein Aufreissen derselben; nur die in grösseren Klumpen eingeschlossene und also nicht vollständig ausgetrocknete Hefe ist unverändert, und es ist nur diese, welche noch Gährung einzuleiten vermag. Selbst gewöhnlicher Branntwein wirkt alterirend auf die Hefenzellen ein. Zusatz von alkoholischen Flüssigkeiten, wie Arac, Kirschengeist etc. zur Hefe beim Zeuggeben, zu vermeintlicher Kräftigung derselben,

erscheint somit als nicht gerechtfertigt. Von Tinctionen sind es besonders Carmin und Fuchsin, welche sich für das Studium der Hefenzellen eignen. Sehr intensiv färbt Anilin, jedoch nicht alle Zellen, sondern nur die jüngeren. Ebenso werden auch die Leptothrix-Fäden sehr intensiv gefärbt.

Die Fortpflanzung der Hefe findet (wie Mitscherlich und R. Wagner zuerst gezeigt haben) auf zweierlei Weise statt:

- 1) durch Knospungsbildung (Knospung, Sprossung) schon vorhandener Hefenzellen;
- 2) durch Auswachsen von Körnchen (Leptothrix-Körner), welche aus platzenden Hefenzellen hervortreten.

Die erste Art der Fortpflanzung der Hefe durch Sprossung ist, wie der Verf. gefunden hat, an allen Orten der Zellgrenze möglich; doch ist nicht zu verkennen, dass sie am häufigsten am schmalen Ende der Zellen eintritt. Hier erfolgt sie entweder geradezu an den Endpunkten der grossen Axe oder etwas seitlich. Hat die Tochterzelle (d. i. die durch Knospung entstandene Zelle) etwa die Grösse der Mutterzelle erreicht, so ist sie wieder fortpflanzungsfähig u. s. w. Die Erscheinungen, welche während dieses Knospungsvorganges beobachtet werden können, sind folgende: In einer Zelle mit ziemlich grosser Vacuole verschwindet diese letztere ziemlich vollständig; an ihre Stelle tritt sodann eine feinkörnige Masse; die in der Hefenzelle ursprünglich schon vorhanden gewesenen Protoplasmakörner, sowie die Zelle selbst vergrössern sich etwas, und mit dem Voranschreiten des Wachsens der Zelle vermehrt sich auch die Bewegung der Protoplasmakörner. Im Inneren der Hefe concentrirt sich nicht selten an irgend einer Stelle diese körnige kompaktere Masse. An einer solchen Zelle tritt sodann alsbald Knospung ein, und zwar bildet sich die Knospe stets an jener Seite der Zelle, wo die genannte kompaktere Körnermasse liegt. Das Knöspchen erscheint in Form einer Ausbauchung oder eines Stecknadelköpfchens. Von dem körnigen Protoplasma der Mutterzelle treten nun erst die feineren, später auch die grösseren Körnchen in die junge Zelle hinüber. Die Körnchen in der jungen Zelle bewegen sich nach allen Richtungen in selber herum, ohne jedoch nach bestimmten Richtungen zu strömen. Wenn die jugendliche Zelle etwa die halbe Grösse, oder etwas mehr, der Mutterzelle erreicht hat, trennt sich das Protoplasma an der Verbindungsstelle zwischen Mutter- und Tochterzelle, und in kurzer Zeit schnürt auch die Tochterzelle wieder ab. Die Sprossungen der jungen Zellen gehen sehr rasch vor sich, so dass man innerhalb zwei Tagen oft schon ein ganzes Haufwerk von Zellen, die noch mechanisch aneinander haften, vor sich hat. Gegen Ende der Hauptgärung im Grossen, wenn das Bier schon anfängt, sich zu klären, schwimmen solche conglutinirte Hefenmassen, welche oft aus



blos einer Mutterzelle hervorgegangen sind und häufig aus mehr als 100 Zellen bestehen, als Flockenmassen in der Flüssigkeit herum. Die Dauer der Abschnürung einer Knospe in gährungsfähiger Flüssigkeit liegender Hefenzellen hängt selbstverständlich von der Natur der Hefe, des Substrates und der Temperatur ab, erfolgt aber in den meisten Fällen in etwa zwei Stunden. Alte Hefenzellen, wie die des Fassgelägers, brauchen hierzu die doppelte Zeit, hingegen kleine Sprossen blos 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde. Bedeutend rascher erfolgt die Entwicklung der Hefe bei Anwendung eines heizbaren Objektisches. Erwärmt man den Tisch auf 30 bis 35 ° C., so ist schon nach Ablauf von einer Viertel- oder halben Stunde eine Abschnürung beendet. In alten Hefenzellen, wie solche z. B. im Fassgeläger sich häufig finden, existirt kein Protoplasma mehr; dasselbe wurde zum Aufbau der Membran und Protoplasmakörner verbraucht. Im Inneren solcher Zellen finden sich eben nur einzelne grosse Leptothrix-Körner vor, die im wässerigen Zellsafte suspendirt sind.

Die zweite Art der Fortpflanzung der Hefenzellen durch Auswachsen der Leptothrix-Körner ereignet sich vorzugsweise an alten Hefenzellen, bei welchen die Zellmembran die zur Knospung erforderliche Elasticität nicht mehr besitzt, und kann am besten bei Anstellung von Würze mit Fassgeläger verfolgt werden. Die in der Würze liegenden Hefenzellen vergrössern ihr Volumen und werden reicher an Protoplasma; die Körnchen desselben vergrössern sich, und nun erst treten sie aus der berstenden Membran aus, so dass es den Anschein gewinnt, als könnte die erstarrte Membran die neugebildete Körnermasse nicht fassen. Das Aufreissen der Membran erfolgt in verschiedener Weise, manchmal durch einen kurzen, manchmal durch einen die ganze Länge der Hefenzelle ablaufenden Riss. Das körnige Protoplasma wird oft auf der doppelten Länge des Durchmessers der Zelle als ununterbrochene Masse heraus geschleudert, wobei die Zelle fast um die Hälfte kleiner wird und sich auch meist der Primordialschlauch von der Zellwand ablöst. Die in die Würze austretende Körnermasse vertheilt sich in die Flüssigkeit umher, das Phänomen der Molecularbewegung zeigend; ein anderer Theil bleibt in Ruhe und wächst innerhalb 4 bis 6 Tagen zu Hefenzellen aus. Bei dieser Entwicklung von Hefe findet man aber meist viele Leptothrix-Fäden und Ketten von Leptothrix-Körnern in der Flüssigkeit. In einer mit Fassgeläger angestellten Würze findet man nach Beendigung der Hauptgährung Hefenzellen verschiedener Abstufung bis zur normalen Grösse der Mutterzelle. Das Phänomen der freiwilligen Gährung beruht auf einem Entwicklungsprocess der Leptothrix-Formen, weshalb der Verf. Veranlassung nehmen will, hier einige seiner einschlägigen Beobachtungen mitzutheilen. Die freiwillige Gährung tritt bekanntlich stets ein, wenn eine gährungs-

fähige Flüssigkeit unter sonst für die Gährung günstigen Verhältnissen in unmittelbarer Berührung mit der Atmosphäre steht. Wie der Verf. findet, treten in derartigen, der Selbstgährung überlassenen Flüssigkeiten anfänglich kleine Körnchen (*Leptothrix*) auf, welche sich allmählig vergrössern und nun erst zu Hefe werden. Ob *Leptothrix* aus der Atmosphäre in die Flüssigkeit wandert, oder ob in die Flüssigkeit gerathene Hefenzellen platzen und ihres körnigen Inhaltes sich entledigen, konnte er nicht entscheiden. Die bei der freiwilligen Gährung auftretende Hefe kann der mikroskopischen Beobachtung sehr leicht entgehen, indem ihre Zellen nahezu dieselben Brechungsexponenten besitzen, wie die Bierwürze. Durch Einwirkung von Jod tritt jedoch diese Hefe sogleich hervor. Genannte Hefe besteht aus länglichen Zellen und ist reichlich mit *Leptothrix*-Körnern und *Leptothrix*-Fäden untermischt. Im atmosphärischen Staube findet man stets Sporen, am häufigsten von *Penicillium glaucum* und *Leptothrix*-Körnern; Staub, wie er sich in Kühlhäusern findet, enthält vorzüglich Sporen von *Penicillium glaucum* und *Mucor Mucedo*, deren Mycelien, dann Hefenzellen, *Leptothrix*-Körner und -Fäden.

Dieser Staub ist es, der die sogenannte freiwillige Gährung einzuleiten im Stande ist. In solchen freiwilligen Gährungen treten ausser den Hefenzellen, welche fast immer mehr eine elliptische Gestalt besitzen, grosse Mengen *Leptothrix*-Fäden auf. In allen von dem Verf. untersuchten Würzen, in denen sich elliptische oder gar längliche Hefenzellen und *Leptothrix*-Fäden vorfanden, erfolgte eine vollständige Klärung des Bieres. An *Leptothrix* reiche Hefen oder lange Hefenzellen sind bei Anstellung von Gährung, wie er sich auch durch Versuche im Grossen überzeugte, immerhin zu beseitigen, da sie keine völlige Klärung des Bieres zur Folge haben. Zum günstigen Verlaufe der Gährung ist unbedingt der Zutritt atmosphärischer Luft erforderlich; bei gehemmttem Luftzutritt jedoch scheint die Entwicklung der *Leptothrix* ebenfalls zu erfolgen, wie sich aus nachstehendem Versuche schliessen lässt. Gekochte, dann erkaltete Würze kam in einer verkorkten Flasche nach zwei Monaten bei mittlerer Temperatur nicht zur Gährung, wol aber hatte eine grosse Entwicklung von *Leptothrix*-Fäden stattgefunden.

A. Béchamp<sup>1)</sup> stellte Untersuchungen an über die physiologische Erschöpfung und die Lebensfähigkeit der Bierhefe, E. Hallier<sup>2)</sup> über die Theorie der Hefebildung.

1) A. Béchamp, Compt. rend. LXI p. 689; Dingl. Journ. CLXXXI p. 143.

2) Ed. Hallier, Arch. der Pharm. 1866 CLXXV p. 193.

Wagner, Jahresber. XII.



Naunyn<sup>1)</sup> that dar, dass die Gegenwart von Benz Gährung des Zuckers verhindere.

#### B. Weinbereitung.

W. Stein<sup>2)</sup> stellte eine Untersuchung an über den Malagawein, wobei er auf eine frühere Arbeit von Fr. Mayer<sup>3)</sup> Rücknahm. Der Malagawein gehört zu den Weinen, welche am der Verfälschung ausgesetzt sind oder, vielleicht besser gewöhnlich verfälscht im Handel vorkommen. Hiergegen könnte leicht von betheiligter Seite Einspruch erhoben werden, da das „Verschneiden“ im Weinhandel allgemein gebräuchlich ist und auch Malaga in vielen Fällen nur verschnitten wird. Verschnneider aber nichts anderes, als einen theureren Wein mit einem geringeren im Bouquet u. s. w. möglichst nahe stehenden vermischen, nicht bloss, um den ersteren billiger, sondern vorzüglich, letzteren theurer verwerthen zu können. Auch der Rum wird ähnlich mit Sprit verschnitten, und wenn in dem einen wie in dem Falle die so erhaltene Waare nicht gar so hoch über ihren Werth verkauft wird, so kann man es allenfalls geschehen. Anders verhält es sich dagegen beim Verschneiden des Malagawei, dessen Bereitungsweise von der gewöhnlichen so verschieden ist, dass man einen ihm ähnlichen zum Verschneiden nicht gut haben kann. Das Verschneiden ist also beim Malagawein gar nicht zu rechtfertigen, ganz abgesehen von der künstlichen Herstellung des Malagawei-*Façonweins* (dessen Fabrikation in Würzburg in grossartigen Dimensionen betrieben wird. D. Red.). Hauptsächlich in der Absicht, ein charakteristisches Merkmal der Aechtheit oder der Verfälschung zu finden, um letztere in jedem vorkommenden Falle mit Sicherheit nachweisen zu können, führte der Polytechniker Petermann Verfassers Veranlassung die folgenden Versuche aus, deren Resultate in der beigefügten Tabelle verzeichnet sind. Die Aechtheit des unter Nr. 1 bezeichneten Weines wurde von achtbarer Seite verbürgt, hat sich auch in jeder Hinsicht bestätigt; Nr. 8 ist ein blosser Fact und die übrigen Proben sind alle wenigstens verschnittene. Um Vergleichungspunkte zu haben, sind ausserdem zwei rothweine und ein Ahrleicherter, und ein weisser, Markgräfler Wein untersucht worden.

1) Naunyn, Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 122; Bullet. d'Analyse chim. 1866 Sept. p. 242.

2) W. Stein, Polyt. Centralbl. 1866 p. 417.

3) Jahrbuch für Pharm. XV p. 201; Liebig u. Kopp, Jahresber. 1847—48 p. 1109.

Ueber die Ausführung der Versuche ist Folgendes anzuführen: Die specifischen Gewichte sind bei  $+ 15,5^{\circ}$  C. genommen. Zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes ist genau die Hälfte des Weines abdestillirt, das specifische Gewicht der Flüssigkeiten mittelst eines Piknometers ermittelt und daraus der Gehalt auf bekannte Weise gefunden und auf die Gesamtmenge des Weines berechnet worden. Die freie Säure wurde im Rückstande, wie im Destillate, im ersteren, nachdem die Flüssigkeit durch Knochenkohle entfärbt worden war, durch eine titrirte Natronlösung ermittelt und respective als Weinsteinssäure  $C_8H_6O_{12}$  und Essigsäure  $C_4H_4O_4$  berechnet. Der Zucker wurde in einer besondern Probe durch Kupferlösung bestimmt, indem man das ausgeschiedene Kupferoxydul in Oxyd verwandelte und wog. Zuvor war die Flüssigkeit durch basisch-essigsaures Blei gefällt, das Blei durch Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat abgeschieden und schliesslich der letztere vor dem Versuche gänzlich entfernt worden. Im Destillate wurden die möglicherweise darin enthaltenen Aetherarten durch Kochen mit Natronlösung zersetzt und in dem zur Trockne eingedampften Rückstande durch Phosphorsäure die flüchtigen Säuren frei gemacht. Man fand auf diese Weise in allen Proben neben Essigsäure eine Säure von dem Geruche der Capronsäure.

Die Farbe der durch basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugten Niederschläge wurde genau beobachtet, etwas besonders Charakteristisches jedoch nicht gefunden; sie wechselte zwischen Gelbbraun und Braungrau.

Vergleicht man die Resultate der auf S. 420 befindlichen Tabelle mit den von Mayer mit angeblich ächten Sorten Malagawein erhaltenen, so fällt zunächst die grosse Uebereinstimmung seiner Nr. 4 und 5 mit Nr. 1 der betreffenden Tabelle in die Augen. Diese Probe war also in der That ächt, wie auch später zu erwähnende Versuche ausser Zweifel gestellt haben. Verf. ist nicht im Stande gewesen, sich Mayer's Originalabhandlung im Jahrbuch der Pharmacie zu verschaffen, was er um so mehr bedauert, als er auf die durch Ammoniak erhaltene Menge Niederschlag einen besondern Werth legt und denselben als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bezeichnet, ohne anzugeben, wie derselbe zusammengesetzt war. Verf. setzt voraus, dass er ihn auf gewogenem Filtrum gesammelt und bei  $100^{\circ}$  getrocknet, dass er also 2 Atome Wasser und wahrscheinlich noch organische Stoffe enthalten hat. Die in der Tabelle aufgeführten Zahlen beziehen sich auf den geglühten Niederschlag, welcher frei von organischen Stoffen war und aus phosphorsaurer Magnesia mit etwas Kalk bestand. Berechnet man ihn für Nr. 1 auf phosphorsaure Ammoniakmagnesia mit 2 Atomen Wasser, so erhält man die Zahl 0,106, was mit der Mayer'schen Zahl 0,129



No.	Spec. Gewicht	Alkohol in Gewichts-Volum- Procenten	Extract	Darin Zucker	des gegluhten Niederschlags durch Ammoniak	der Asche	Freie Säure		
							im Wein	Weinstein- säure	Essigsäure
1	1,0534	12,60	17,06	11,48	0,067	0,465	1,223	1,030	0,192
2	1,0557	9,60	16,24	9,40	0,070	0,455	0,935	0,880	0,165
3	1,0469	9,84	12,89	7,03	0,069	0,487	0,997	0,945	0,152
4	1,0401	8,90	11,0	9,99	0,038	0,478	0,747	0,670	0,077
5	1,0375	11,05	13,9	7,21	0,067	0,433	0,751	0,635	0,116
6	1,0361	9,93	12,5	6,98	0,073	0,450	1,110	0,990	0,130
7	1,0310	9,23	11,4	6,21	0,065	0,411	0,940	0,840	0,100
8	1,0101	8,30	10,5	3,40	0,059	0,298	1,032	0,991	0,041
Medoc	1,0035	5,3	6,6	1,92	0,045	0,199	0,563	0,496	0,067
Ponillac	1,0002	6,9	8,6	2,00	0,050	0,209	1,227	1,104	0,122
Ahrbleichert	0,9987	7,7	9,6	1,78	0,073	0,090	0,907	0,852	0,054
Markgräfler									

nahe genug übereinstimmt. Indessen gewähren doch alle erhaltenen Zahlenresultate nur in sehr beschränkter Weise die Möglichkeit, eine Verfälschung zu erkennen. Was zuerst die Extraktmengen betrifft, so müssen sie zwar bei dem aus eingedampften Moste bereiteten Malagaweine grösser als bei gewöhnlichem Weine sein, welcher durchschnittlich zwischen 2 und 3 Proc. davon enthält, und man findet, nach Abzug des Zuckers, für Nr. 1 5,58 Proc., während Nr. 4 und 8 nur ca. 2 Proc. enthalten. Allein bei den übrigen Proben ist die Extraktmenge doch nahezu ebenso gross als bei Nr. 1, ohne dass man sie deshalb für ächt halten kann. Wie mit dem Extract, verhält es sich mit der Säure, die im Malagaweine notwendiger Weise gleichfalls in grösserer Menge sich finden muss, wie in gewöhnlichen Weinen. Gerade die unverkennbar gefälschte Sorte Nr. 8 enthält nahezu ebenso viel Säure als Nr. 1.

Ebenso wenig sichern Anhalt bieten die Aschenmenge und die Menge des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlags.

Die Gründe liegen nahe; denn verfälschte Weine werden gewöhnlich mit Colonialmelasse versüsst und erhalten dadurch Extrakt- und Aschenbestandtheile ausser dem Zucker. Eine zum Vergleiche untersuchte Melasse dieser Art lieferte beispielsweise 62,6 Proc. Zucker, 11,1 Proc. Nichtzucker, also Extrakt und 0,9 Proc. Asche, während der Verf. früher Melassen untersucht hat, welche bis 3,4 Proc. Asche enthielten. Der Säuregehalt mancher weissen Weine steigt aber ebenso hoch, als der des Malaga, und die Menge des durch Ammoniak erzeugten Niederschlags war z. B. im Markgräfler gerade so gross, wie bei Nr. 1.

Man ersieht hieraus, dass der Nachweis der Verfälschung sich auf eine Eigenschaft des ächten Weines gründen muss, die der Verfälscher seinem Produkte nicht oder nur schwierig beilegen kann, oder die er nicht beachtet. Verf. kam deshalb zuerst auf den Gedanken, die Glycerinmenge zum Anhalten zu nehmen, musste jedoch schliesslich von der Bestimmung derselben absehen, da die Trennung des Zuckers zu grosse Schwierigkeiten machte. Es blieb hiernach nur noch das Aroma des Weines übrig und dieses ist in der That das sicherste Erkennungsmerkmal der Aechtheit. Bei Prüfung der Weinproben mit Chlorcalcium, wie Verf. es früher für die Prüfung von Brantweinen angegeben hat, zeigte der ächte Wein von Anfang bis Ende des Versuchs, welcher drei Wochen lang fortgesetzt wurde, den charakteristischen „Spaniolgeruch“. Bei den übrigen Proben verlor sich derselbe, wenn er anfänglich vorhanden war, mehr oder weniger schnell und an seiner Stelle trat der Geruch des gewöhnlichen Weines, oder auch ein künstliches Aroma hervor, z. B. bei Nr. 6 ein Geruch nach Thee.

J. Fuchs<sup>1)</sup> empfiehlt nachstehendes Verfahren der Aufbewahrung von Wein. Dasselbe besteht einfach darin, dass der Wein bald nach Ankunft in gut gereinigte kleine (sogenannte halbe) Schwefelsäureballons gefüllt wird. Ein solcher Ballon fasst circa 30 Liter, wird bis zum Ueberlaufen gefüllt und mittelst eines mit Leinwand belegten Korkpundes verschlossen. Bei dieser letzten Operation ist indessen eine Vorsichtsmaassregel unerlässlich. Beim Eindrücken des Spundes muss jeder stärkere Druck vermieden werden, da sonst ein Platzen des Ballons leicht zu befürchten ist. Ueberhaupt ist es durchaus nicht erforderlich, dass der Spund vollkommen dicht

1) J. Fuchs, Breslauer Gewerbebl. 1866 No. 8; Dingl. Journal CLXXXI p. 239; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1360; Polyt. Notizbl. 1866 p. 242.



schliesst. Durch Ueberbinden desselben mit Thierblase oder Pergamentpapier wird der Zweck eines dichten Verschlusses am besten erreicht. Der auf Ballons in vorstehender Weise gefüllte Wein hält sich in jedem Kellerraume Jahre lang unverändert, bedarf keines Nachfüllens, da keine Verdunstung stattfindet, und wird binnen einigen Wochen vollständig klar. Das Abziehen auf Flaschen wird vermittelt eines Kautschuckhebers bewerkstelligt. Dass vorstehendes Verfahren nur dort anzuwenden ist, wo es darauf ankommt, die für den Nichtsachverständigen mit mannigfachen Missständen verbundene Behandlung von Fasswein zu vermeiden, versteht sich von selbst, da, wie bekannt, die Pflege und Behandlung des Weines auf Holzgebinden hauptsächlich die Veredelung und Verstärkung desselben in Folge der Verdunstung der Wassertheile durch die Holzporen zum Zwecke hat.

De Vergnette-Lamotte<sup>1)</sup> macht weitere Mittheilungen über die Conservation des Weines durch die Wärme<sup>2)</sup>, ohne jedoch wesentlich neue Thatsachen zu bringen. Den nämlichen Gegenstand, jedoch mit Bezug auf die Conservation des rothen Liqueurweins, behandelt H. Marès<sup>3)</sup>. Quesneville<sup>4)</sup>, der Redakteur des *Monit. scientifique*, macht zu dem Streit über die Weinerwärmungsfrage seine humoristischen Bemerkungen und druckt einen an ihn gerichteten Brief Pasteur's ab, in welchem letzterer Herrn Quesneville seinen Standpunkt in der angeregten Angelegenheit klar zu machen sucht.

E. Brücke<sup>5)</sup> (in Wien) fand in einem weissen österreichischen Wein einen durch Metawolframsäure fällbaren stickstoffhaltigen Körper, welcher in Aether-Alkohol löslich ist und, mit Natron-Kalk erhitzt, eine organische Base giebt.

N. Witt<sup>6)</sup> lieferte eine eingehende Schilderung des Weinbaues und der Weinbereitung in Russland. Wir bedauern, aus der interessanten Arbeit wegen Mangel an Raum keinen Auszug geben zu können.

Ed. Prillieux<sup>7)</sup> stellte Untersuchungen an über den Sitz des Farbstoffes in den Schalen der blauen Trauben.

H. Marès und J. Bouscaren<sup>8)</sup> machen Mittheilung über

1) De Vergnette-Lamotte, *Monit. scientif.* 1866 p. 460.

2) Jahresbericht 1865 p. 510.

3) H. Marès, *Monit. scientif.* 1866 p. 560.

4) *Monit. scientif.* 1866 p. 753.

5) E. Brücke, *Journ. für prakt. Chemie* XCVIII p. 382.

6) N. Witt, *Zeitschrift des landwirthschaftl. Vereins in Bayern* 1866 p. 215 u. 274.

7) Ed. Prillieux, *Monit. scientif.* 1866 p. 355.

8) *Monit. scientif.* 1866 p. 188.

die Anwendung der getrockneten Weintrester als Viehfutter und namentlich der Traubenkerne anstatt des Hafers als Pferdefutter.

Béchamp<sup>1)</sup> suchte die Ursache des Reifens (Altkwerden) des Weines zu ermitteln und fand, dass dieselbe in einer Gährung zu suchen sei, die durch Organismen hervorgerufen werde, welche auf das Alkoholferment folgen. Ein Wein verbessert sich und reift durch einen

	Absoluter Alkohol.	Extraktivstoffe und Salze etc.	Aschenbestandtheile.	Freie Säure.	Kali berechnet als saures Kali.	Kali berechnet als Weinstein.
a) Johannis- und Stachelbeerenmost . . .	51,300	5,2332	1,064	2,61875	0,549628	1,519272
b) Apfelmost aus dem Unterland . . .	34,800	17,720	2,0332	3,4875	1,07808	2,92582
c) Apfelmost aus der Wetterau . . .	34,000	14,4532	2,7664	3,250	0,60766	1,65263
d) Knaus-Birnenmost aus Marbach . . .	31,400	26,7664	3,100	5,033	0,77378	2,10442

Boussingault<sup>3)</sup> stellte Versuche an über die Gährung des Kern- und Steinobstes, wobei er fand, dass die erhaltene Menge Alkohol, welche man mit Hilfe der bekannten Kupferlösung in der Flüssigkeit, die

1) Béchamp, Compt. rend. LXI p. 408; Bullet. de la

société d'encouragement 1866 I p. 315.

3) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. (4) VII p. 429; Monit. scientif. 1866 p. 604.

analogen Einfluss, durch welchen er unter Umständen auch verdirbt. Das Geheimniss des Reifens des Weines besteht daher einfach darin, die Erzeugung der wohlthätigen Organismen zu begünstigen.

Rieckher<sup>2)</sup> (in Marbach) analysirte Obstmost von 1866 (im Lande Schwaben versteht man unter Most Obstwein oder Cider), welcher gallisirt worden war. In 1000 Theilen waren enthalten:

Kali berechnet als saures Kali.	Kali berechnet als Weinstein.
0,549628	1,519272
1,07808	2,92582
0,60766	1,65263
0,77378	2,10442

vorher mit einer Säure gekocht wurde, gefunden hat. 100 Th. Zucker geben nach der Theorie 51 Th. Alkohol. Folgende Tabelle zeigt, wie sehr die gefundene Alkoholmenge davon abweicht. Auf 100 Th. Zucker in dem Fleische des betreffenden Obstes bestimmt, erhielt man folgende Mengen Alkohol:

2) Rieckher, Württemberg-Gewerbebl. 1866 p. 515.



## Entsprechende Menge

	Alkohol.	Glycose.
1. Aepfel	47,27	92,7
2. "	42,48	83,3
3. "	49,57	97,2
4. Trauben	50,03	98,1
5. "	49,26	96,6
6. Kirschen	31,42	61,6
7. Weichseln	33,04	64,8
8. Mirabellen	47,99	94,1

Der Grund dieser Differenzen ist zum Theil in dem üblichen Destillationsverfahren, zum grössern Theile aber in dem Vorhandensein von Zuckerarten in den Früchten zu suchen, die durch Säuren wol in Zucker übergeführt werden, welcher auf Kupferoxyd reducirend wirkt, dagegen nicht in geistige Gährung übergeht.

Boussingault<sup>1)</sup> ermittelte die Zusammensetzung des Pulque von Trascala. In 1 Liter davon, welcher 976 Grm. wog, fand der Verf.:

	Kubikc. Grm.
Absoluten Alkohol . . . . .	74 58,76
Zucker . . . . .	— 0,00
Glycerin . . . . .	— 2,10
Bernsteinsäure . . . . .	— 1,40
Kohlensäure . . . . .	308 0,61
Freie organ. Substanzen (Aepfelsäure?)	— 5,50
Buttersäure, Essigsäure . . . . .	— Spuren
Milchsäure . . . . .	— 0,00
Gummi . . . . .	— 0,50
Ammoniak . . . . .	— 0,05
Kali . . . . .	— 0,85
Kalk, Magnesia und Phosphorsäure . .	— 2,50
Stickstoffhaltige Substanzen (Casein?)	— 1,90
Wasser (durch Differenz) . . . . .	— 901,83

Jokisch<sup>2)</sup> (aus Moskau) bestimmte (auf Veranlassung von P. Bolley) die Menge der Weinsäure in einem Markgräfler Weissweine nach der Methode von Bertholet und de Fleurieu<sup>3)</sup>. Es ergab sich, dass auch dieser Wein sehr viele andere Säuren im Vergleich zur Weinsäure enthielt. Bertholet und Fleurieu erhielten in einem Weine, den sie als Beispiel anführen:

Totalsäure äquivalent krystallisirte Weinsäure . .	0,74 Proc.
Der Markgräfler . . . . .	0,795 "
Davon fanden sie Weinsäure (frei und als Weinstein)	0,16 "
Im Markgräfler wurde gefunden . . . .	0,434 Proc. Weinstein
und freie Weinsäure . . . . .	0,068 "

1) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. (4) VII p. 429; Chem. Centralbl. 1866 p. 1008; Bullet. de la société chim. 1866 Dec. p. 487.

2) Jokisch, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 XI p. 8; Journ. für prakt. Chemie XCIX p. 327.

3) Jahresbericht 1864 p. 441.

Dies entspricht zusammen 0,241 Proc. Weinsäure, es bleibt daher für andere Säuren  $0,795 - 0,241 = 0,554$  Proc. anderer Säuren, während jener französische Wein 0,58 anderer Säuren enthielt. Es stimmt also erstens, dass der untersuchte Wein ungefähr eine Weinsteinmenge enthält, die dem Sättigungsverhältniss des etwas weingeisthaltigen Wassers entspricht. Bertholet und Fleurieu fanden, dass dieses Verhältniss sich äusserst selten überschritten finde. In einer Flüssigkeit, die aus 90 Th. Wasser und 10 Th. Alkohol bestand, blieb 0,3 Proc. Weinstein gelöst. Freie Säuren, wenn nicht in sehr grossem Ueberschuss vorhanden, ändern dies Verhältniss nicht wesentlich, wie die französischen Chemiker beobachteten. Weil der in Aetheralkohol erfolgende Niederschlag als doppeltweinsaures Kali aus der durch Titrirung gefundenen darin enthaltenen Weinsäure berechnet wird, suchte man zu erfahren, wie gross etwa der Fehler sei, da der Niederschlag ohne Zweifel auch andere weinsäure und vielleicht andere Salze enthielt. Es wurde der Niederschlag untersucht und darin 2,76 Proc. Kalk gefunden, was 16,59 Proc. saurem weinsaurem Kalk entspricht, welches wol als das im Weine, der freie Säure enthält, vorkommende Kalksalz angesehen werden kann. Die 2,76 Proc. Kalk würden also ( $\text{CaO} = 28$ ,  $\text{KO} = 47$ ) ungefähr 4,67 Proc. Kali entsprechen, der Unterschied also 2 Proc. von Weinstein betragen, ein Fehler, der nicht grösser ist, als der durch unvollkommene Fällung des Weinstein in Aetheralkohol entstehende. Immerhin kann er berücksichtigt werden. Berthelot und Fleurieu empfehlen endlich das Barytwasser als Normalflüssigkeit für die Säurebestimmungen. Da dieses in den Laboratorien nicht gebräuchlich (? d. Red.), auch schwerer haltbar ist, als normale Aetznatronlauge, wurde das Verhalten des Barytwassers mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatron verglichen. Die Erscheinungen hatten beim Baryt nichts, was diesem den Vorzug gab. Die Resultate fielen bei Natronlauge etwas höher aus.

Es wurde nämlich durch

Normalbaryt	$\frac{1}{10}$ Normalnatron erhalten
0,434 Proc. Weinstein	0,479 Proc. Weinstein
0,068 „ Weinsäure	0,071 „ Weinsäure.

Die Unterschiede sind also erst in den Hundertstelprocenten des Weisteingehaltes bemerkbar.

Phipson<sup>1)</sup> beobachtete eine Ausscheidung von zweifach-traubensaurem Kali aus Rothwein. Bereits im Jahre 1858 und 1859 fand der Verf. viele glänzende Krystalle, die sich bei

1) Phipson, Compt. rend. LXII p. 230; Chemic. News 1866 No. 323 p. 61; Monit. scientif. 1866 p. 180; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 63; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1151.



einiger Ruhe rasch aus dem Wein absetzen. Er sammelte die geringe Menge derselben und hielt sie nach einer oberflächlichen Untersuchung damals für zweifach-weinsaures Kali. Im Mai vorigen Jahres erhielt er nun von einer englischen Compagnie ein Pulver zugeschiedt, welches sich beim Lagern von Bordeauxwein in 7200 Bouteillen abgeschieden hatte. Als er mehrere mit dem Wein gefüllte Flaschen selbst untersuchte, fand er sogleich, dass diese Ausscheidung mit der von ihm früher beobachteten identisch ist. Die mikroskopische Untersuchung der abfiltrirten und an der Luft getrockneten Krystalle zeigte, dass sie achteckige Tafeln sind, welche keine Hemiedrie zeigen und durch Weinfarbstoff etwas gefärbt sind. Das daraus dargestellte Kalksalz war unlöslich in kalter und warmer Essigsäure und bildete rhombische Prismen mit den Flächen des Octaeders; auch wurden vollständige Octaeder beobachtet. Diese Beobachtungen liessen vermuthen, dass der krystallinische Absatz Traubensäure enthält, was die Analyse bestätigte. Sie gab:

Zweifach-traubensaures Kali . . . . .	88,8
Neutraler weinsaurer Kalk . . . . .	6,2
Rother Farbstoff, Ferment und andere organische Substanzen . . . . .	5,0
	<hr/> 100,0

Es ist, wie der Verf. glaubt, die Traubensäure bisher noch nicht frei von Weinstein in einem Absatz aus Wein beobachtet worden. Das Mikroskop zeigte allerdings einige prismatische Krystalle, welche saures weinsaures Kali zu sein schienen; ihre Menge war aber so gering, dass sie auf das Resultat der Analyse keinen Einfluss übten. Der Verf. bemerkt, dass alle die Rothweine, in welchen dieses Salz gefunden wurde, sich auszeichneten durch ihre vorzügliche Güte, und glaubt, dass das Salz in unreinen oder gemischten Weinen zersetzt werde. Die Gegenwart einer geringen Menge des traubensauren Kalis ändert nichts in Geschmack, Geruch oder in der Klarheit des Weines. Man könnte dasselbe übrigens leicht entfernen, wenn es sich in den Weinfässern zeigte, durch Umfüllen des Weines auf ein anderes Fass. Es ist aber möglich, dass es sich nur beim Lagern des Weines in den Flaschen bildet und vielleicht durch langsame Zersetzung des Weinsäureäthers (einer Verbindung, welche bekanntlich Traubensäure liefern kann) durch Wärme entsteht; vielleicht rührt seine Entstehung aber von anderen Ursachen her.

#### *Literatur.*

- 1) L. Pasteur, *Études sur le vin, ses maladies, causes, qui les provoquent, procédés nouveaux pour le conserver et pour le vieillir.* Paris 1866. Victor Masson et fils. 15 Frs.

Das Buch Pasteur's zerfällt in drei Theile, der erste Theil handelt von den Krankheiten des Weines (vergl. Jahresbericht 1862 p. 465; 1864 p. 445), der zweite von dem Einflusse des Sauerstoffs auf die Weinbildung, der dritte von der Aufbewahrung des Weines. Ein Anhang giebt eine Anzahl Notizen über Weinuntersuchungen und kritische Bemerkungen über neuerdings über den Wein und seine Behandlung veröffentlichte Arbeiten. (Ein sehr eingehendes Referat über Pasteur's Werk hat Professor Estor in Montpellier <sup>1)</sup> geschrieben.)

2) C. Ladrey, *L'art de faire le vin*. 2. édition. Paris 1865. Savy. 5 Frs.

3) Robinet fils, *Manual pratique et élémentaire d'analyse chimique des vins*. Paris 1866. Veuve Bouchard-Huzard. 3 Frs.

### C. Bierbereitung.

J. C. Lermer <sup>2)</sup> theilt die Ergebnisse der Untersuchung zweier Sorten Wurzelkeime von ungarischer (a) und niederbayerischer (b) Gerste mit. 100 Th. davon enthielten:

	(a)	(b)
Stickstofffreie Körper . .	49,97	65,71
Stickstoffhaltige Substanzen	32,40	18,10
Wasser . . . . .	10,72	10,00
Asche . . . . .	6,91	6,19

Die Asche dieser Wurzelkeime enthielt:

	(a)	(b)
Kali . . . . .	22,53	35,02
Natron . . . . .	3,44	1,86
Kalk . . . . .	4,33	2,75
Magnesia . . . . .	3,73	3,14
Thonerde . . . . .	1,06	0,45
Eisenoxyd . . . . .	1,72	2,25
Chlor . . . . .	6,82	8,00
Schwefelsäure . . . . .	2,48	3,33
Phosphorsäure . . . . .	29,21	30,64
Kieselsäure . . . . .	24,43	12,30
Kohlensäure . . . . .	0,91	—

Auffällig in beiden Analysen erscheinen die grossen Differenzen an Stickstoffgehalt, was seinen Grund sowohl in der Verschiedenheit der zum Malzen verwendeten Materialien, als auch in der der Malzbereitung selbst haben mag. Die Keimdauer der ungarischen Gerste

1) Monit. scientif. 1866 p. 1051—1057.

2) J. C. Lermer, *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 71; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 257; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 510; *Zeitschrift für Chemie* 1866 II p. 155; *Bullet. de la société chim.* 1866 Novbr. p. 429.



war nämlich 11 Tage, während die der deutschen, bei viel mehr Weiche (gegen 45 Proc. Wassergehalt), nur 6 Tage betrug. Der Wassergehalt von 16 Proc. in beiden Sorten kann noch klein genannt werden, da die Würzelchen als sehr hygroskopische Substanzen oft gegen 20 Proc. und mehr zeigen. Der verhältnissmässig hohe Stickstoffgehalt der Würzelchen macht dieselben zu einem wichtigen Nahrungsmittel für Arbeitsthier; und der nicht unbeträchtliche Aschengehalt hiervon, welcher vorzüglich Alkalien und Phosphorsäure enthält, charakterisirt die Würzelchen ebenfalls als gutes Düngemittel, welches man gern auf Wiesen und Felder mit nassem Grunde verwendet. In vielen Malzereien, wo man das Malz oft mehrere Monate lang aufzuspeichern hat, wird dasselbe gewöhnlich mit einer ca.  $\frac{1}{2}$  Fuss hohen Schicht Wurzelkeime überdeckt, um es gegen das Eindringen von Luft und Feuchtigkeit zu schützen, da das Malz als solches weit mehr geneigt ist, Wasser in seine durch das Malzen erweiterten Zwischenräume (Poren) aufzunehmen. Welche Nachtheile das der Luft längere Zeit ausgesetzte Malz durch Einwirkung genannter Atmosphärien erleidet, und welcher schädlichen Einfluss hinwiederum solches Malz auf das aus ihm bereitete Bier bei der Hauptgährung sowohl, als im fertigen Produkte geltend macht, ist wohl jedem aufmerksamen Brauer hinlänglich bekannt. Das Malz erleidet nämlich durch die Natur seines eiweissartigen Körpers in solch feuchtem Zustande eine Art Fäulniss, sowie eine Veränderung seiner Fette, wodurch dann der Geschmack des Bieres wesentlich beeinträchtigt wird. Ein Vergleich zwischen Bier aus altem und Bier aus frisch bereitetem Malze thut dies auffallend dar. Wird nun eine Schicht Wurzelkeime als schützende Decke bei Aufbewahrung des Malzes verwendet, wie dies in vielen Malzereien üblich ist, so ist wohl das Malz gegen das erste Eindringen von Luft und Feuchtigkeit geschützt, weil die Würzelchen zuerst die Feuchtigkeit absorbiren; nach einiger Zeit jedoch geben sie unter dieser Schutzdecke immer etwas Feuchtigkeit an das Malz ab, und zwar in dem progressiven Maasse, als dasselbe lange zu lagern hat, und dann auch nach Art und Weise, wie die Malzspeicher vor Luftwechsel geschützt sind. Zweckmässig wird das Malz aufbewahrt, wenn es von der Darre weg, nach sorgfältiger Reinigung von den Würzelchen, sogleich in eigens dazu gebaute, grosse, gut verschliessbare und vor jedem Luftwechsel geschützte hölzerne Kästen gebracht wird.

Um einen anschaulichen Begriff von dem Eindringen der Luft und Feuchtigkeit in einen nur mit Würzelchen überdeckten Malzhaufen zu geben, theilt der Verf. hier folgenden, von ihm angestellten Versuch mit. Der Malzhaufen war  $\frac{1}{2}$  Fuss hoch mit Würzelchen bedeckt und hatte so bereits 4 Monate gelegen.

Die Keime an der Oberfläche zeigten	10,73 Proc. Wasser
Das Malz unter denselben . . . . .	7,83 " "
1 Fuss tiefer . . . . .	6,20 " "
2 " " " " " " " " " " " " " " " "	5,66 " "
4 " " " " " " " " " " " " " " " "	3,97 " "
7 " " " " " " " " " " " " " " " "	3,44 " "

In einer Tiefe von 4 Fuss in dem Malzhaufen hatte keine Wasserabsorption mehr stattgefunden, denn das Malz enthält von der Darre weg gewöhnlich selbst noch 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Proc. Feuchtigkeit.

Was nun die weitere Erforschung der Constitution der Malzkeime betrifft, so fühlt der Verf. sich um so mehr dazu aufgefordert, als in dieser Beziehung bis jetzt noch gar keine Untersuchungen vorliegen; denn was Ritthausen und Scheven<sup>1)</sup>, sowie Stein<sup>2)</sup> über die Malzkeime veröffentlicht haben, erstreckt sich nicht weiter als auf die oben im Eingange erörterten allgemeinen Verhältnisse von stickstofffreier und stickstoffhaltiger Substanz in denselben und auf eine Aschenanalyse.

Die nachfolgenden Arbeiten wurden zum Theil mit bedeutendem Aufwande an Material ausgeführt und nahmen viel Zeit in Anspruch, wurden dafür aber auch mit einigen recht interessanten Resultaten belohnt.

a) *Destillation der Malzkeime mit Wasser.* Ungefähr 50 Pfund derselben wurden im Beindorf'schen Apparate mit Wasser einer Dampfdestillation unterworfen und ca. 8 Maass Flüssigkeit abgezogen. Während der Destillation entwickelte sich ein unangenehmer, durchdringender Geruch von Fettsäuren, der an denjenigen stickstoffhaltiger, theilweise in Zersetzung übergegangener Flüssigkeiten erinnerte. Bleipapier, vor die Oeffnung des Destillationsrohres gehalten, wurde sogleich schwarzbraun, was Anwesenheit von Schwefelwasserstoff beweist. Das Destillat reagirte stark sauer; blaues Lackmuspapier wurde davon ziebelroth gefärbt. Bei der Sättigung des Destillats mit Natron bekam dasselbe einen Stich ins Gelbliche. Beim Concentriren wurde die Flüssigkeit allmählig dunkelbraun und es setzte sich daraus nach starkem Einengen in der Kälte eine dunkelfarbige Salzmasse ab, die nach dem Abfiltriren wieder klar in warmem Wasser löslich war. Diese Lösung reagirte sehr schwach alkalisch, liess sich nicht filtriren und erstarrte zu einer seifenartigen Masse. Beim Erwärmen und Zersetzen derselben mit Schwefelsäure schied sich eine braune, fette Säure aus, die bei niederer Temperatur zur Butterconsistenz erstarrte. Zur weiteren Ermittlung ihrer Eigenschaften war die Quantität zu gering. Das von der salzigen Masse er-

1) Jahresbericht 1855 p. 209.

2) Jahresbericht 1860 p. 389.



haltene Filtrat wurde mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen; das Destillat war stark sauer und roch eigenthümlich nach Essigsäure und den ihr nahe stehenden flüchtigen Säuren. Nach dem Sättigen des Filtrats mit kohlensaurem Baryt und spontanem Verdunsten schieden sich nadelförmige Krystalle aus, welche, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, sehr deutlich den Geruch der Essigsäure entwickelten.

Zu weiterer Constatirung wurde die krystallisirte Masse getrocknet und lieferte folgende Werthe: Barytsalz bei 100° getrocknet 0,625; schwefelsauren Baryt 0,576; in 100 Th. enthaltener Baryt 60,6. Dieser Barytgehalt entspricht dem des essigsauren Baryts. Die vom essigsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit lieferte bei weiterer Verdunstung Krystalle, die mit Schwefelsäure kaum mehr Essigsäure, dagegen entschieden Ameisensäure und Propionsäure durch den Geruch zu erkennen gaben, und wurde salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung von der Lösung der zweiten Krystallisation reducirt. Die geringe Menge Mutterlauge reducirt gleichfalls Quecksilberoxydul-Lösung und entwickelte ebenso den an Ameisen- und Propionsäure erinnernden Geruch. 0,312 Grm. der eingetrockneten Masse gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,182 Grm. Baryt = 58,2 Proc. Die Salzmasse war demnach ein Gemenge von essigsaurem, ameisensaurem und wahrscheinlich auch propionsaurem Baryt. Somit enthielt das wässerige Destillat der Malzkeime vier Säuren, eine Fettsäure und drei andere Säuren, nämlich Essig-, Ameisen- und Propionsäure.

b) *Malzkeim-Decoct.* Die nach der Destillation im Beindorfschen Apparate verbliebene Flüssigkeit besass eine dunkelbraune Farbe, dickflüssige Beschaffenheit, und reducirte alkalische Kupferlösung stark; sie wurde mit 95proc. Alkohol gefällt. Der mit Alkohol gefüllte Theil war eine sehr dehnbare schwarzbraune, plastische Masse, zeigte unter dem Mikroskope in der flockigen Ausscheidung vierseitige Säulen von phosphorsaurem Kalk, und löste sich bis auf einen kleinen Rückstand leicht in Wasser. Die wässerige Lösung enthielt Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor, und die durch Alkohol fällbaren, bräunlichen, organischen Substanzen, Gummi etc. Der in Wasser unlösliche Antheil bestand nur aus dem oben erwähnten krystallinischen, phosphorsauren Kalke. Bei 110° C. getrocknet, hatte die alkoholische Ausfällung ein dem Bierextracte ähnliches Aussehen; sie hinterliess 25,9 Proc. Asche, welche alkalisch reagirte, mit Säuren kaum brauste, und ausser Spuren von Magnesia, Schwefelsäure und Chlor vorzüglich Kalk und Phosphorsäure enthielt. Die alkoholische, tief braune Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Alkohols stark eingeeengt und dann wieder mit Wasser auf das vorige Volumen gebracht. Sie röthete stark das Lackmuspapier und hatte einen schwach bitteren Geschmack. Mit Ammoniak entstand darin kein Nieder-

schlag; essigsäures Bleioxyd erzeugte einen sehr voluminösen, schmutzig gelbweissen Niederschlag, der sich bei der Behandlung mit Essigsäure nur theilweise löste; der unlösliche Theil ergab sich als ein Gemenge von humussaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd. Die essigsäure Lösung liess auf Zusatz von Ammoniak einen flockigen, schmutzig gelbbraunen Niederschlag fallen, welcher nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit lieferte, die mit Ammoniak keinen, mit Kalkwasser beim Erwärmen einen gelblich braunen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine dunkle Färbung und grau-grünliche Trübung hervorbrachte. Der Rest dieser Flüssigkeit hinterliess beim Abdampfen ein bräunliches, bitter und zusammenziehend schmeckendes, in Alkohol leicht lösliches Extrakt. Der in Essigsäure lösliche Antheil des mit Bleizucker erhaltenen Niederschlags enthielt mithin wesentlich eisengrünende Gerbsäure (an Bleioxyd gebunden). Die von dem durch essigsäures Bleioxyd erhaltenen Niederschlage abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit lieferte beim Sättigen mit Ammoniak einen hell bräunlichen Niederschlag, der sich in Essigsäure vollständig löste. Dieser Niederschlag erwies sich nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff als eisengrünende Gerbsäure und Gummi, denn beim Behandeln des Extraktes mit Alkohol blieb ein Theil ungelöst, der geschmacklos war und amorph zu einer spröden Masse austrocknete. Das vom Bleiniederschlage getrennte und mit Ammoniak ausgefallte Filtrat wurde mit kohlsaurem Ammoniak vom noch darin befindlichen Blei befreit, zur Syrupconsistenz abgedampft und mit Wasser verdünnt. Ein Theil dieser Flüssigkeit, mit Hefe versetzt, kam in Gährung und das entweichende Gas trübte Kalkwasser; sie enthielt somit Zucker. Eine quantitative Bestimmung mittels Kupferlösung in einem wässrigen Wurzelkeimdecocte — (die Keime wurden vorher sorgfältigst von Malzkörnern befreit und gewaschen) — ergab 1,04 Proc. Zucker in der lufttrockenen Substanz. Ein anderer Theil der Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlsaurem Zinkoxyd digerirt und abfiltrirt, bildete nach einigen Tagen eine Kruste, welche die Eigenschaften und Zusammensetzung des milchsauren Zinkoxydes besass. Ein Theil des Wurzelkeimdecoctes zur Syrupconsistenz abgedampft, lieferte nach einigen Tagen eine an den Glaswänden haftende Kruste, welche unter dem Mikroskope feine prismatische Krystalle vom Ansehen des *Asparagins* zeigte. Nach dem Dialysiren und öfteren Umkrystallisiren wurden dieselben ganz weiss und in grösseren, wasserhellen rhombischen Säulen erhalten; sie waren hart, von kühlendem Geschmacke, schmolzen in höherer Temperatur unter starker Entwicklung von Ammoniak, verbrannten vollständig und lösten sich schwer in kaltem Wasser und wässrigem Weingeist, leicht in heissem Wasser, waren hingegen unlöslich im absoluten Alkohol, Aether und



ätherischen Oelen. Die bei 100° C. getrockneten Krystalle lieferten 18,56 Proc. Stickstoff — eine weitere Bestätigung der Identität derselben mit dem Asparagin. Bei längerem Stehen der syrupdicken Flüssigkeit erhält man kein Asparagin mehr, sondern asparaginsäure Magnesia. Eine andere Partie des Malzkeimdecocts wurde mit basisch-essigsäurem Blei gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat eingeeengt. Diese Flüssigkeit gab mit Alkalien keinen Niederschlag, mit Alkohol eine schwache Ausscheidung, mit Ammoniak, Chlorammonium und schwefelsaurer Magnesia sehr bedeutende krystallinische Ausscheidung, mit Chlorbarium geringe Ausscheidung. Eisenchlorid verdunkelte die Flüssigkeit ins Grünliche (eisengrüne Gerbsäure), Kalkwasser, bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, bewirkte einen sehr starken Niederschlag, grösstentheils wieder löslich in Essigsäure (Spur Oxalsäure). Eine grössere Menge dieser Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt. Die dadurch erhaltene gelbliche ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren und spontanen Verdunsten in der gelblichen Flüssigkeit körnige Krystalle; diese lösten sich leicht und klar im Wasser, die Lösung reagirte stark sauer, enthielt eine organische Säure, reagirte aber auch schwach auf Phosphorsäure. Die Phosphorsäure wurde mittelst Baryt entfernt und das Filtrat mit essigsäurem Blei gefällt. Der dadurch erhaltene, gewaschene und getrocknete Niederschlag war von weisslich gelber Farbe, löste sich nicht in kochendem Wasser und entwickelte, in einer Glasröhre erhitzt, unter gleichzeitiger Schwärzung saure Dämpfe. Bei 110° getrocknet enthielt derselbe 66,52 Proc. Bleioxyd, was der Zusammensetzung des dreibasisch-citronensäuren Bleioxyds am nächsten kommt. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab das erhaltene Filtrat mit Kalkwasser in der Wärme eine starke Trübung, die aber in der Kälte wieder verschwand. Die Flüssigkeit enthielt somit Citronensäure.

Der mit Aether behandelte, noch saure Syrup schied beim Schütteln mit Alkohol nur wenige tief braune Flocken ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Kalkwasser einen Niederschlag; derselbe bestand wesentlich aus phosphorsaurem Kalk. Das Filtrat gab mit essigsäurem Bleioxyd einen weisslich gelben Niederschlag; dieser bei 110° getrocknet enthielt 50 Proc. Bleioxyd. Eine Probe des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und eingeeengt, zeigte das Filtrat bei spontanem Verdunsten kleine rhombische Krystalle. Diese blühten sich beim Erhitzen stark auf unter Entwicklung eines hornartigen Geruches, was auf Asparaginsäure deutet und womit auch die Krystallform übereinstimmt.

Die Prüfung auf andere Bestandtheile, resp. Säuren, ergab negative Resultate. Die vom essigsäuren Bleioxyd-Niederschlage abfiltrirte

Flüssigkeit, mittels Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingengt, zeigte schwach saure Reaktion, mit reinen und kohlensauren Alkalien keine sichtbare Reaktion; Phosphor-Molybdänsäure erzeugte nur schwache Trübung, die aber sowohl durch Säuren als durch Alkalien wieder verschwand. Eine grössere Probe dieser Flüssigkeit wurde eingengt und mit Aether extrahirt; der Auszug enthielt nur ein amorphes Harz. Diese wässrige Flüssigkeit gab mit Phosphor-Molybdänsäure abermals einen Niederschlag, der wiederum in Säuren, selbst Essigsäure, und in Alkalien sich löste. Eine Probe dieses Niederschlags mit kohlensaurem Baryt zusammen gerieben, getrocknet, gepulvert, dann mit Alkohol extrahirt und verdunstet, blieb ein ganz geringer, schwach salzig schmeckender krystallinischer Rückstand, der also jedenfalls nicht alkaloidischer Natur war. Das mit Aether behandelte Extrakt wurde noch mit Alkohol ausgezogen und die erhaltene braungelbe Flüssigkeit durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Destillationsrückstand enthielt Zucker, welcher durch Gährung und Verdampfen der gegohrenen Flüssigkeit beseitigt wurde. Eine Probe dieser eingengten Flüssigkeit gab mit neutralem Zinkchlorid selbst nach dem Einengen und längeren Stehen keine krystallinische Abscheidung; folglich Abwesenheit von Milchsäure. Der Rest der Flüssigkeit zeigte auf Zusatz von Phosphor-Molybdänsäure keine sichtbare Reaktion; er wurde zur Trockne gebracht und mit Chloroform behandelt. Dieses nahm eine gelbliche Farbe an und hinterliess beim Verdunsten einen äusserst geringen Rückstand von schmieriger Beschaffenheit und sehr bitterem Geschmack.

c) *Aetherischer Auszug der Malzkeime.* Ungefähr 6 Pfd. Malzkeime wurden wiederholt mit Aether digerirt. Die nach dem Abdestilliren der vereinigten ätherischen Auszüge zurück gebliebene Flüssigkeit war braungelb und zeigte starke Fluorescenz. Es hatten sich darin eine Menge kleiner mikroskopischer Krystalle ausgeschieden, welche beim Bewegen der Flüssigkeit einen hübschen schillernden Glanz gaben. Zur Entfernung der letzten Spuren Aether wurde diese Flüssigkeit weiter verdunstet, der Rückstand mit Wasser digerirt und filtrirt. Auf dem Filter blieb eine dunkelbraune Masse von teigiger Consistenz. Weingeist von 80 Proc. löste dieselbe in der Kälte zum Theil auf. Das alkoholische Filtrat war von dunkelbrauner Farbe, saurer Reaktion und sehr bitterem Geschmacke. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein harziger Rückstand, der aber zu wenig betrug, um eine weitere Untersuchung mit demselben anzustellen. Der vom kalten 80procentigen Weingeist ungelöst gebliebene Theil des braunen Teiges wurde mit 94procentigem heissen Weingeist digerirt, welcher bis auf wenig fettes Oel Alles vollständig löste. Aus der filtrirten, alkoholischen, braunen Lösung schieden sich nach längerem



Stehen, nebst Wachs, zahlreiche glänzende Flitter aus, die bei nochmaliger Umkrystallisirung aus Alkohol kleine, weisse, perlmutterglänzende Blättchen darstellten, welche bei  $137^0$  schmolzen, in einer unten geschlossenen Röhre unverändert sublimirten, an der Luft wie Fett verbrannten, sich leicht in Alkohol lösten und von ätzenden Alkalien nicht angegriffen wurden. Dieses Verhalten, sowie auch die mikroskopische Untersuchung stimmt mit dem des Cholesterins überein. Aus dem Alkohol, woraus das Cholesterin zunächst krystallisirt war, schieden sich bei längerem Stehen noch einige Flimmerchen derselben Substanz ab, und durch Verdunsten erhielt man eine weiche, ziemlich braune Masse, Gemenge von fettem Oel, Harz, Cholesterin und grünem Farbstoff. Die durch Behandeln des ätherischen Extractes der Malzkeime mit Wasser erhaltene Flüssigkeit war tief gelbbraun, roch eigenthümlich, wie keimende Gerste auf der Malztenne, reagirte stark sauer und schmeckte sauer und bitter. Weiter eingeengt, setzten sich noch eine geringe Menge Harz und sehr kleine mikroskopische nadelförmige Krystalle daraus ab, welche, in einer unten geschlossenen Röhre sublimirt, sauer reagirten und wie Bernsteinsäure schmeckten. Von Reagentien bewirkten Ammoniak nach einiger Zeit eine flockige Abscheidung. Eisenchlorid eine dunkle Färbung und Bleizucker einen starken gelbweissen Niederschlag.  $\alpha$ ) Die ganze wässrige Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit concentrirter Essigsäure behandelt, wobei ein Theil ungelöst blieb, welcher aus phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd bestand. Das essigsaure Filtrat liess beim Sättigen mit Ammoniak einen hellgelben Niederschlag fallen, der gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat reagirte schwach auf eisengrünende Gerbsäure und hinterliess beim Verdunsten einen gelblichen Syrup, der sehr sauer und schwach zusammenziehend schmeckte, und durch Kalkwasser auch beim Erwärmen sich nicht trübte, was auf Anwesenheit von Aepfelsäure deutet.  $\beta$ ) Die von dem in  $\alpha$ ) erhaltenen Bleiniederschläge getrennte, schmutzig gelbe Flüssigkeit gab beim Sättigen mit Natron einen bräunlich gelben Niederschlag, welcher ebenfalls eisengrünende Gerbsäure und Aepfelsäure enthielt.  $\gamma$ ) Das in  $\beta$ ) erhaltene Filtrat wurde von dem noch darin befindlichen Blei durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure befreit. Eine Probe dieser Flüssigkeit gab mit alkalischer Kupfervitriollösung die Traubenzuckerreaktion. Ein anderer Theil der Flüssigkeit, mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink behandelt, gab beim Einengen und längerem Stehen der Flüssigkeit eine Salzkruste aus mikroskopischen Krystallen vom Habitus des milchsauren Zinkoxyds. Durch Fällen der umkrystallisirten Salzmasse mit kohlensaurem Natron in der Siedehitze wurden 27,26 Proc. Zinkoxyd erhalten, welcher Zinkgehalt dem des milch-

sauren Zinkoxydes mit 3 Atomen Wasser entspricht, wodurch die Gegenwart von Milchsäure erwiesen ist. Durch die vorstehende Untersuchung ist in den Malzkeimen die Gegenwart einer bedeutenden Anzahl von organischen Bestandtheilen constatirt worden, nämlich nicht weniger als elf Säuren und neun sogenannte indifferente Stoffe:

<i>Säuren</i>	<i>Indifferente Stoffe</i>
Aepfelsäure	Asparagin
Ameisensäure	Bitterstoff
(Asparaginsäure)	Cholesterin
Bernsteinsäure	Grüner Farbstoff
Citronensäure	Fettes Oel
Essigsäure	Gummi
Eine fette Säure	Harz
Eisengrünende Gerbsäure	Wachs
Milchsäure	Zucker
Oxalsäure	
Propionsäure	

Unter diesen konnten einige schon im Voraus vermuthet werden und nehmen daher kein besonderes Interesse in Anspruch; andere dagegen erscheinen unerwartet und verdienen aus diesem Grunde Beachtung. Mit Ausnahme der Asparaginsäure glaubt der Verf. alle übrigen in den Malzkeimen gefundenen Stoffe als darin präexistirend annehmen zu dürfen. Die Asparaginsäure, ein Umwandlungsprodukt des Asparagins, wurde wahrscheinlich erst in den Auszügen erzeugt, denn sie kommt nicht früher als mit dem Verschwinden des Asparagins zum Vorschein, und zwar als Magnesiasalz, letzteres offenbar dadurch erzeugt, dass das aus dem Asparagin zunächst hervorgegangene asparaginsäure Ammoniak sich mit irgend einem leicht löslichen Magnesiumsalze umsetzte. Einige Stoffe konnten wegen ihrer geringen Menge und wegen ihres wenig charakteristischen Verhaltens vorläufig nur als vorhanden bezeichnet werden, wie z. B. der Bitterstoff, der grüne Farbstoff, das Harz. Sie werden aber bei den fortgesetzten Studien des Verf. über die Materialien und Produkte des Bierbrauerei-Betriebes nicht ausser Acht bleiben.

H. Habich jun.<sup>1)</sup> schildert die Malzdarre von Kaden und Wittig. Dieselbe besteht aus einem achteckigen Gehäuse von Gusseisen, in welchem eine Anzahl stabiler Blechhorden in entsprechenden Entfernungen angebracht sind. In Mitte dieses Gehäuses dreht sich eine vertikale Welle, auf welcher über jeder Blechhorde Arme mit eigenthümlicher Wendevorrichtung sitzen. Die 8 Ecken des

1) *Habich, Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 472 u. 475.



Gehäuses bestehen je aus einer hohlen Säule, welche als Heissluftleitungskanal dient. Am obern Ende der Maschine wirkt ein Exhaustor zum Absaugen der feuchten Dämpfe, während am untern Ende ein Ventilator heisse Luft zuführt. Die heisse Luft wird durch einen Röhrenapparat vermittelst Dampf erzeugt. — Der Gang der Maschine ist folgender: Nachdem die Maschine durch heisse Luft vorgewärmt ist, fängt man an, die beiden Zuführungstrichter des Apparats mit Grünmalz zu füllen und setzt die Maschine in Gang; sofort wird das Grünmalz mittelst eines Zuführungsapparats regelmässig auf die obere Blechhorde gebracht und hier vermittelst des sich jetzt drehenden Wendeapparats regelmässiger, wie es von Hand möglich ist, gewendet und allmählig der in der Mitte befindlichen Oeffnung zugeführt. Hier fällt das Malz auf die zweite Horde, wird hier wie oben gewendet, aber allmählig nach dem äussern Rande der Horde geführt, um über denselben auf die dritte Horde zu fallen, welche das Malz wieder durch eine Oeffnung in der Mitte auf die vierte Horde bringt etc., bis das Malz die ganze Maschine passirt hat und sich dann unten in einem grossen Trichter sammelt, in welchem es noch einer beliebig hoch stellbaren Temperatur ausgesetzt wird, um möglichst gut auszudarren. Von hier wird es mittelst Transporteurs nach den betreffenden Lagerplätzen auf die Putzmaschine gebracht. Die Dauer des Durchlaufens kann man je nach Belieben von 8 auf 12 Stunden oder länger bringen und regulirt man dann den Ablauf des Trichters so, dass das ablaufende gedarrte Malz dem oben zugeführten Grünmalze entspricht, damit der Trichter immer gefüllt bleibt. — Die heisse Luft wird dem Apparat zwischen je zwei Horden durch mit Schiebern schliessbare Oeffnungen der Säulen zugeführt und befindet sich über jeder Horde in der Wand des Gehäuses ein Thermometer, an dem man ausserhalb des Gehäuses die betreffenden Grade ablesen kann. Auf diese Weise kann man die Temperatur durch Stellung der Schieber sehr leicht reguliren, — ein ausserordentlicher Vortheil des Apparats den gewöhnlichen Darren gegenüber. Auf dieselbe Weise wird die Zuführung der kalten Luft regulirt. Das Gehäuse ist zwischen je zwei Horden mit einer ca. 2 Quadratfuss Fläche haltenden Einsatzkappe versehen, um auch während des Ganges der Maschine das Malz auf jeder Horde leicht untersuchen zu können. Bei dem oben erwähnten Versuche gab man stündlich ca. 6 sächsische Scheffel Grünmalz auf und regulirte die Darrzeit auf 11 Stunden Gang und zwar 7 Stunden zum Vordarren und 4 Stunden zum Hauptdarren; die Temperaturen während des Darrens wurden folgendermaassen regulirt:

Temperatur der Luft . . . .	16°	Temperatur des Grünmalzes . . . .	12°
" " obern Horde	34°	" " Malzes der obern Horde	13°
" " 2. " "	26°	" " " " 2. " "	14°

Temperatur der	4.	Horde	39°	Temperatur des Malzes der	4.	Horde	24°
"	"	6.	" 40°	"	"	6.	" 28°
"	"	7.	" 43°	"	"	7.	" 32°
"	"	8.	" 45°	"	"	8.	" 36°
"	"	9.	" 48°	"	"	9.	" 42°
"	"	10.	} " 56°	"	"	10.	} " 46°
"	"	11.		"	"	11.	
"	"	12.	" 62°	"	"	12.	" 48°
"		unter d. Trichter	74°	"	"	im Trichter	ca. 58°

Selbstverständlich sind diese Temperaturverhältnisse durchaus nicht maassgebend, da sich ein jeder Brauer die Temperaturen nach seiner Ansicht reguliren und eintheilen kann. Das Resultat war ein sehr befriedigendes und fand der Verf. trotz oft wiederholter Versuche nur 1 Korn Glasmalz unter ca. 340 Körnern guten sehr zarten Malzes. Durch obigen Versuch mit der Darre, welche schon seit einem Jahr in der Chemnitzer Schlossbrauerei zur grössten Zufriedenheit arbeitet, ist der Verf. zu der Ueberzeugung gelangt, dass es den Urhebern der Malzdarre zuerst gelungen ist, eine in jeder Weise vollkommene mechanische Darre herzustellen, welche einen Hauptübelstand der alten Darren, nämlich die grosse Feuersgefahr, vollständig beseitigt und auf der bei grosser Arbeitersparung in geringem Raum grössere Quantitäten von normalem Malz hergestellt werden können.

J. C. Lermers<sup>1)</sup> stellte Untersuchungen an über den Einfluss des Hopfens auf die unorganischen Bestandtheile der Würze und über den Würzegehalt des gekochten Hopfens. Was den ersteren Punkt betrifft, so hat man erst in jüngster Zeit auch den unorganischen Bestandtheilen der Nahrungsmittel eine grössere Aufmerksamkeit zugewendet. Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch der Gehalt des Bieres an unorganischen Bestandtheilen von Interesse, zumal da sich die Bierasche durch einen sehr hohen, 25 bis 35 Proc. betragenden Phosphorsäuregehalt auszeichnet. Zu dem Gesamtbetrage an unorganischen Bestandtheilen im Biere muss offenbar der Hopfen, wenn auch in beschränkterem Umfange, beitragen. Zur Aufhellung der Grösse des Hopfeneinflusses auf die Zusammensetzung des Bieres nach dieser Richtung führte der Verf. die Aschenanalysen ein Mal mit frischem Hopfen aus und dann mit solchem, welcher bereits zum Hopfen der Würze gedient hatte, selbstverständlich von ein und derselben Waare. Zu dem Gebräu, von welchem das Untersuchungsmaterial stammte, wurden 12 bayerische Scheffel Malz<sup>2)</sup> und 26 Pfd. Hopfen verwendet, und daraus 72 baye-

1) J. C. Lermers, Dingl. Journ. CLXXIX p. 231; Chem. Centralbl. 1866 p. 1086; Polyt. Centralbl. 1866 p. 389; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 263.

2) 1 bayer. Scheffel = 2,22 Hektoliter.



rische Eimer Bier (Lagerbier) erzeugt. In einer im Kleinen ausgeführten Parallelprobe, wobei der genau gewogene Hopfen, in ganz ähnlicher Weise wie es in der Praxis geschieht, mit Würze zwei Stunden lang im Sieden erhalten wurde, bestimmte der Verf. genau die Gesamtabgabe des Hopfens an die Würze, indem er den durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von der eingesogenen Würze vollkommen befreiten Hopfen bis zur Constanz bei 100°C. trocknete und dann wieder zu Wägung brachte. Aus der Combination dieser Bestimmung mit den Aschenanalysen des frischen sowohl als des mit Würze gekochten Hopfens lässt sich demnach der Einfluss des Hopfens auf die unorganischen Bestandtheile der Würze und des Bieres leicht ableiten. Der Hopfen enthielt vor dem Kochen mit Würze im lufttrocknen Zustande 83,93 Proc. Trockensubstanz, indem derselbe, bei 100°C. bis zur Constanz seines Gewichts getrocknet, 16,07 Proc. Feuchtigkeit verlor, und 100 Th. dieses getrockneten Hopfens hinterliessen beim Einäschern 5,04 Th. unorganische Bestandtheile, entsprechend in 100 Th. lufttrocknen Materials 4,28 Th. 100 Gewichtstheile bei 100° getrockneten Hopfens oder 119,16 Th. desselben im lufttrocknen Zustande hinterliessen nach dem Sieden mit der Würze 71,02 Gewichtstheile ausgelaugten Hopfens, gleichfalls bei 100°C. getrocknet zur Wägung gebracht. Dieses letztere Material, ebenfalls eingäschert, lieferte von 100 Th. (getrocknet) 3,44 Th. unorganische Bestandtheile. Entwickelt man nun zunächst auf Grund dieser Daten die Gesamtabgabe des Hopfens an unorganischen Stoffen an die Würze, so findet man: 100 Gewichtstheile getrockneten Hopfens (welche vor dem Sieden mit Würze 5,04 Th. Asche enthalten, entsprechend nach Abzug der Kohlensäure 4,47 Th. unorganischer Substanz) hinterlassen nach dem Auslaugen 71,02 Gewichtstheile Trockensubstanz, worin an unorganischen Bestandtheilen (da 100 nach oben 3,44 geben) 2,44, und nach Abzug der Kohlensäure 2,056. Mithin geben 100 Th. des frischen getrockneten Hopfens 5,04 — 2,44 = 2,60 Proc. Asche, oder 4,47 — 2,056 = 2,414 unorganische Substanzen an die Würze ab, also nahezu die Hälfte der darin vor dem Sieden mit Würze überhaupt vorhandenen Menge. Sucht man weiter die hierdurch bewirkte Anreicherung der Würze und folglich des fertigen Bieres an unorganischer Substanz zunächst im Allgemeinen vor Augen zu führen, und zwar an dem wirklichen, praktischen Beispiele, wie Eingangs erwähnt, wo auf 12 bayerische Scheffel Malz 26 Pfd. Hopfen kamen und 72 bayerische Eimer Lagerbier gewonnen wurden. Die 26 Pfd. Hopfen, entsprechend 14560 Grm., wurden nach obiger

$$\text{Parallelbestimmung } \frac{14560 \cdot 83,93}{100} = 12220 \text{ Grm. des bei } 100^{\circ}\text{C.}$$

getrockneten Materials gegeben haben; daraus wäre eine absolute

Menge an Asche erhalten, entsprechend 5,04 Proc. oder  $\frac{12220.5,04}{100}$

= 615,9 Grm., und darin hätten sich nach Abzug der Kohlensäure gefunden  $\frac{12220.4,47}{100} = 546,2$  Grm. unorganische Salze. Von

diesem Gesamtgehalt würden nun  $\frac{12220 \cdot 2,414}{100} = 294,99$  Grm.

an die Würze abgetreten werden, die also auch im fertigen Biere die Aschenmenge erhöhen. Ob nun deren ganze Menge einfach den unorganischen Substanzen im Biere sich beigesellt oder ob davon in den weiteren Operationen des Brauprocesses ein bestimmter Antheil wieder ausgeschieden wird, müssen Special-Untersuchungen entscheiden.

Bezieht man diese Anreicherung der Würze an unorganischen Substanzen auf den Aschengehalt des Bieres, um einigermaassen durch direkte Anschauung ein Bild über die Grösse dieses Einflusses des Hopfens zu gewinnen, so ergibt sich Folgendes:

Die 72 bayerischen Eimer à 64 Maass des erzeugten Bieres, dessen specifisches Gewicht sich zu 1,014 ergab, deren absolutes Quantum also (indem 1 Maass bayerischen = 1,069 Liter) 4995,4 Kilogr. betrug, gaben in einer direkten Bestimmung einen Aschengehalt von 0,23 Proc. Die absolute Menge in 72 Eimern Bier betrug demnach 11,49 Kilogr. Im günstigsten Falle, wenn nämlich von den durch die Würze aufgenommenen unorganischen Substanzen des Hopfens im weiteren Verlaufe des Brauprocesses nichts entfernt wurde, dieselben also gänzlich in das Bier übergingen, konnte der Hopfen — 26 Pfd. — jenem Gesamtgehalte an Aschenbestandtheilen im Biere nach Obigem ein Gewicht von 295 Grm. zugeführt haben. Es würden mithin 2,57 Proc. des Gesamt-Aschengehaltes (ausschliesslich Kohlensäure) im Bier durch den Hopfen in dasselbe eingeführt sein. Man sieht, wie gering, selbst unter der Voraussetzung, dass die dem Würzesieden nachfolgenden Operationen des Brauverfahrens nicht noch einen Theil dieser aus dem Hopfen aufgenommenen unorganischen Bestandtheile entfernen, dieser Einfluss ist. Derselbe würde zu dem wirklichen Gehalte des Bieres an Aschenbestandtheilen von 0,23 Proc. nur mit einem Antheil von 0,0059 Proc. beitragen, folglich der Aschengehalt ohne diesen Einfluss sich statt 0,23 auf 0,2241 Proc. belaufen haben. Betrachtet man nun weiter die Resultate der vollständigen Analyse der Aschen des Hopfens vor dem Sieden mit Würze und nach demselben. Beide Analysen neben einander gestellt ergaben folgende procentische Zusammensetzung der Aschen:



	<i>α) Vor dem Sieden mit Würze<sup>1)</sup>.</i>	<i>β) Nach dem Sieden mit Würze.</i>
Chlornatrium . . . .	3,855	0,301
Kali . . . . .	17,073	3,555
Natron . . . . .	3,975	1,550
Kalk . . . . .	12,042	28,588
Magnesia . . . . .	5,615	9,323
Thonerde . . . . .	0,763	0,625
Eisenoxyd . . . . .	2,078	5,053
Kupferoxyd . . . . .	—	0,529
Schwefelsäure . . . .	4,605	2,830
Phosphorsäure . . . .	15,100	9,629
Kieselsäure . . . . .	23,131	22,059
Kohlensäure . . . . .	11,237	15,706
	<u>99,474</u>	<u>99,748</u>
nach Abzug der Kohlensäure	88,237	84,042

Eine directe Vergleichung lassen diese beiden Analysen indess offenbar noch nicht zu, da sie nur die procentische Zusammensetzung der beiden Aschen angeben, aber keinen unmittelbaren Aufschluss verschaffen, wie viel von den einzelnen Bestandtheilen an die Würze abgetreten wurde. Für diese Frage müssen wir vielmehr das Ergebniss der Aschenanalysen auf eine und dieselbe Menge des ursprünglichen Materials — des Hopfens nämlich — beziehen. Es hinterblieben nun von 100 Gewichtstheilen (im bei 100<sup>0</sup> getrockneten Zustande gedacht) frischen Hopfens beim Kochen mit Würze, wie oben angegeben, 71,02 Gewichtstheile ausgelaugten Hopfens. Um einen Vergleich der beiden Aschenanalysen zu erzielen, werden wir also die gefundene Zusammensetzung der Asche des ausgelaugten Hopfens auf 71,02 Theile dieses letzteren umzurechnen haben, wodurch wir alsdann den Rückhalt an unorganischen Substanzen in dem von 100 Theilen frischen Hopfens zurückgebliebenen ausgelaugten erhalten, und wodurch wir somit ein klares Bild der Abgabe von unorganischen Bestandtheilen an die Würze gewinnen müssen.

Die nach dem Kochen mit Würze verbliebenen 71,02 Th. ausgelaugten Hopfens lieferten 2,443 Theile Asche. Berechnet man für letztere Zahl die einzelnen näheren Bestandtheile, verfährt man ebenso mit der Zahl 5,04 (dem procentischen Aschengehalte des frischen, wasserfreien Hopfens), und stellt die Resultate neben einander, so erhält man folgenden Ueberblick:

1) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 462.

<p>α) In 100 Theilen frischen trockenen Hopfens, entsprechend 119,16 Theilen im lufttrockenen Zustande, sind enthalten: 5,04 Aschenbestandtheile, und diese bestehen aus:</p>	<p>β) In den von α) resultirenden 71,02 Theilen trockenen, ausgelaugten Hopfens sind enthalten: 2,443 Theile Aschenbestandtheile, und diese bestehen aus:</p>
Chlornatrium . . . 0,1953	0,0074
Kali . . . . . 0,8650	0,0871
Natron . . . . . 0,2014	0,0380
Kalk . . . . . 0,6101	0,7002
Magnesia . . . . 0,2845	0,2283
Thonerde . . . . 0,0387	0,0153
Eisenoxyd . . . . 0,1053	0,1238
Kupferoxyd . . . . —	0,0129
Schwefelsäure . . 0,2333	0,0693
Phosphorsäure . . 0,7651	0,2358
Kieselsäure . . . 1,1720	0,5402
Kohlensäure . . . 0,5693	0,3847
5,0400	2,4430

Vergleicht man die einander zugehörigen Werthe in beiden Columnen, so ergibt sich leicht, dass Chlornatrium, die Alkalien, Schwefelsäure und Phosphorsäure in umfassendstem Grade von der Würze aufgenommen wurden. Ebenso ging Kieselsäure in beträchtlicher Menge in dieselbe über. In viel geringerem Grade wurde, wie vorauszusetzen war, Magnesia aufgenommen. Von Kalk hingegen wurde ein gewisser Antheil durch den Hopfen der Würze entzogen. Ferner zeigte der ausgelaugte Hopfen einen geringen Kupfergehalt, der sich in dem frischen Hopfen nicht vorfand, und offenbar aus der Würze, d. h. ursprünglich von den für die Darstellung derselben verwendeten kupfernen Geräthschaften herrührte. Immerhin ist diese kupferentfernende Eigenschaft des Hopfens beachtenswerth. Auch der Eisengehalt zeigte sich im ausgelaugten Hopfen ein wenig gesteigert.

Hierauf geht der Verf. auf den zweiten Punkt, nämlich auf den Würzegehalt des gekochten Hopfens über. Bevor die gehopfte und klar gekochte Würze auf die Kühlschiffe oder anderweitigen Kühlapparate gelangte hat dieselbe behufs der Entfernung des ausgelaugten Hopfens eine Seihvorrichtung zu passiren. Hierbei halten die Hopfendolden eine nicht unbeträchtliche Menge Würze durch Imbibition zurück, welche für den Brauprocess gänzlich verloren geht, die aber wohl am zweckmässigsten durch Auspressen noch theilweise gewonnen werden könnte. Um über die Grösse des dadurch sich ergebenden Verlustes Aufschluss zu erlangen, stellte der Verf. einige directe Versuche an. Bei der Interpretation der dabei gewonnenen Ergebnisse konnte er zugleich obige Bestimmung der relativen Menge des ausgelaugten Hopfens benutzen. Es hinterliessen 500 Grm. des



aus dem Hopfenseiher gewonnenen, mit Würze noch durchtränkten Hopfens nach dem vollständigen Auswaschen 82,5 Grm. lufttrockenen ausgelaugten Hopfens, der sich bei einem in einer Separatprobe ermittelten Trockengehalte von 87,95 Proc. auf 72,5 Grm. Trockensubstanz reducirte. Es waren mithin  $500 - 72,5 = 427,5$  Würze zurückgehalten worden, entsprechend 86,49 Proc. des mit Würze getränkten Hopfens, und 100 Th. trockenen ausgelaugten Hopfens vermochten 589,1 Th. Würze zurückzuhalten. Bezieht man diese Ergebnisse auf den in voriger Nummer mitgetheilten praktischen Fall eines Sudes, so ergibt sich Folgendes: Die dazu verwendeten 26 Pfd. bayerischen oder 14560 Grm. Hopfen mit einem Trockengehalte von 12220 Grm. haben zufolge der mitgetheilten Separatbestimmung einen Auslaugungs-Rückstand von 71,01 Proc. des trockenen frischen Hopfens, also von 8679 Grm., nach dem Sieden mit Würze hinterlassen, und diese vermochten ein Würze-Quantum von 51,1 Kilogr. = 91,2 bayerische Pfund zurückzuhalten, was etwas über 1 Proc. Verlust des ganzen erzeugten Würze-Quantum (72 bayerische Eimer) beträgt.

J. C. Lermer<sup>1)</sup> führte eine Aschenanalyse des Kühlgelägers aus. Anknüpfend an eine von ihm gemachte Beobachtung über den Kupfergehalt der verschiedenen im Verlaufe des Brauprocesses erfolgenden Ausscheidungen und im Zusammenhange mit seiner früheren Untersuchung über das Kühlgeläger<sup>2)</sup> fügt der Verf. hier noch die Analyse der gleichfalls durch einen auffallend hohen Kupfergehalt ausgezeichneten Asche des Kühlgelägers an. Dieselbe zeigte folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Kali . . . . .	4,64
Natron . . . . .	6,69
Kalk . . . . .	7,55
Magnesia . . . . .	7,07
Eisenoxyd . . . . .	13,72
Kupferoxyd . . . . .	1,80
Phosphorsäure . . . . .	13,00
Schwefelsäure . . . . .	3,23
Kieselsäure, in Kali löslich	20,00
Desgl. unlöslich, und Sand	23,50
	101,20

Ein 1,80 Procent der Asche betragender Kupferoxydgehalt charakterisirt dieses Kühlgeläger, wenigstens dem Materiale nach, welches der Verf. untersuchte, gewiss augenfällig. Ausserdem zeichnet sich dasselbe durch einen hohen Gesamtgehalt an Kieselsäure, der 40 Proc.

1) J. C. Lermer, Dingl. Journ. CLXXIX p. 317; Chem. Centralbl. 1866 p. 1087; Polyt. Centralbl. 1866 p. 463; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 271; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 108.

2) Jahresbericht 1863 p. 536.

übersteigt, sowie durch eine beträchtliche Menge Phosphorsäure und Eisenoxyd aus, beide letztere in einem Verhältniss, dass fast sämtliche Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd bei der Analyse durch essigsaures Natron aus der salzsauren Lösung geschieden wurde, und im Filtrate sich nur noch 0,82 Proc. nicht als phosphorsaures Eisen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PO}_3$ ) niedergefallene Phosphorsäure befanden. Der gegenüber dem Bierstein verhältnissmässig hohe Magnesiagehalt dürfte gleichfalls von Interesse sein. Der Bierstein ist offenbar eine Ausscheidung des Kühlgelägers; dass er indess mit demselben durchaus nicht ein und dasselbe, so zu sagen nur dichter und cementartig gewordenes Kühlgeläger sei, beweist schon ein vergleichender Blick auf die unorganischen Bestandtheile beider Substanzen. Berechnen wir für diesen Zweck die Zusammensetzung der Asche des Biersteins ebenfalls auf 100 Th. und stellen das Ergebniss neben die procentische Zusammensetzung der Kühlgeläger-Asche, so erhält man:

<i>α) Kühlgelägerasche.</i>	<i>β) Asche des Biersteins.</i>
Kali . . . .	4,64
Natron . . .	6,69
Kalk . . . .	7,55
Magnesia . .	7,07
Eisenoxyd . .	13,72
Kupferoxyd .	1,80
Phosphorsäure	13,00
Schwefelsäure	3,23
Kieselsäure .	43,50
101,20	100,000

Während sich die Kühlgeläger-Asche also wesentlich durch einen hohen Kieselsäure- und Eisenoxydgehalt neben viel Phosphorsäure auszeichnete, herrschte im Bierstein in noch viel grösserem Maass der Kalkgehalt vor, und Eisenoxyd nebst Phosphorsäure treten darin, zumal letztere fast gänzlich, zurück. In dieser Zusammenstellung fällt auch der beträchtliche Unterschied im Magnesiagehalte beider Aschen deutlich in die Augen. Alle diese Abweichungen stehen offenbar mit Verschiedenheiten auch der organischen Constituenten des Kühlgelägers und des Biersteins, denen die Aschenbestandtheile zur Grundlage dienen, im Zusammenhange und deuten auf eine sehr verschiedene Constitution der beiden verglichenen Substanzen, für deren genaue Feststellung, wenigstens was die organischen Bestandtheile betrifft, man leider vorläufig noch nicht die hinlänglichen Mittel besitzt.

G. Sedlmayr<sup>1)</sup> macht Mittheilungen über gläserne Gähr-

1) G. Sedlmayr, Der bayer. Bierbrauer 1866 No. 3; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 152; Gewerbeblatt für Hessen 1866 p. 170; Polytechn. Centralbl. 1866 p. 830; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 173.



gefässe. Die Anwendung des Holzes zu den bei der Brauerei notwendigen Gefässen ist in vieler Beziehung längst als ein Miasstand erkannt worden, welcher, ausser in der geringen Dauerhaftigkeit, hauptsächlich darin besteht, dass das Holz von der Flüssigkeit, sei es nun ungegohrte oder gährende Bierwürze oder Bier auf Lager, bis auf eine gewisse Tiefe durchdrungen wird, und dass dann diese vom Holze eingesaugte und nach der Entleerung der Gefässe in den Poren derselben festgehaltene Flüssigkeit durch den Zutritt der atmosphärischen Luft bald eine Veränderung erleidet, welche sich gewöhnlich in Bildung von Säure äussert, zuweilen aber auch, namentlich bei unvergohrenen Würzen, faulige Gebilde erzeugt und zwar in dem Grade mehr als das Holz älter und morscher wird. Diese veränderten Stoffe wirken auf keinen Fall vorteilhaft auf die Flüssigkeit, welche früher oder später damit in Berührung kommt, und lassen sich auch die üblen Folgen durch grosse Reinlichkeit, durch Anwendung von Kalkmilch etc. verringern, so werden sie doch nie ganz gehoben. Abgesehen davon ist auch die Verwendung neuer hölzerner Gefässe, selbst bei der bestmöglichen Auslaugung durch Brühen, Dampf oder wie immer, eine missliche Sache und geht es nicht leicht ohne Hinterlassung von Holzgeschmack dabei ab, besonders wenn Flüssigkeiten längere Zeit in Berührung mit dem Holze sind. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die Erkennung dieser Uebelstände zuerst auf den Gedanken des Auspichens der Lager- und anderer Fässer geführt hat, denn damit wird in der That der doppelte Zweck erreicht, dass durch das Feuer des brennenden Peches nicht allein alle Unreinigkeit und Säure zerstört wird, sondern auch ein Ueberzug im Fasse sich bildet, welcher die Berührung zwischen Bier und Holz aufhebt.

Aus denselben Gründen, und auch wohl der grösseren Dauerhaftigkeit wegen, hat man in der neueren Zeit andere Braugefässe, wie Maischbottiche und Kühlen anstatt von Holz mit gutem Erfolge von Metall gefertigt. Metall ist aber ohne Gefahr des Einflusses auf den Geschmack nur bei unvergohrenen Bierwürzen anwendbar, während und nach der Gährung aber entschieden zu vermeiden, und man muss sich also, will man dem Holze für Gährgefässe den Abschied geben, nach anderem Material umsehen. Deshalb sind auch wirklich schon mit Schiefer, Granit, Cement-Mauerwerk mit Wasserglas und vielleicht manch' anderem Material Versuche gemacht worden, meines Wissens aber hat sich keines derselben grösserer Verbreitung erfreut. Will man die Eingangs erwähnten Uebelstände des Holzes als Material zu Gährungs- und Lagergefässen vermeiden, so giebt es nur drei Stoffe, welche dieselben vollständig beseitigen ohne andere mit sich zu führen, und diese sind Glas, Porcellan und Steingut. Behälter aus den beiden letzteren sind in grösseren Dimensionen nicht leicht herzustellen, und

würden bei der Zusammensetzung aus kleineren Platten zu viele Fugen erzeugen, was man meiner Meinung nach möglichst vermeiden soll, da ein geeignetes Bindematerial, welches den Zweck der Dichtung erfüllt, ohne der gährenden Bierwürze Nachtheil zu bringen, nicht leicht zu finden, wenigstens dem Verf. nicht bekannt ist; auch wäre Porcellan unter allen Umständen zu kostspielig.

Es bleibt also nichts übrig als Glas, und von dieser Absicht ausgehend liess der Verf. bereits im Jahre 1862 in der Spiegel-Manufaktur in Mannheim fünf Glasplatten anfertigen, um ein kubisches Gefäss damit zu formen. Die Bodenplatte hat 2 Meter im Gevierte, die Seitenplatten sind eben so lang und  $1\frac{1}{2}$  Metres hoch. Bei der Zusammensetzung wurde die Bodenplatte auf einem gemauerten Fundament in feinen Sand gelegt, was sich später als ein Fehler erwies; die Seitenplatten, welche an den Rändern ziemlich genau zusammengeschliffen waren, wurden mit der Bodenplatte, wie gesagt, in eine kubische Form gebracht, an allen Stössen wurden Kautschukbänder möglichst gut eingezogen und dann die Glasplatten behutsam an allen Rändern gegen dieselben mittelst kleiner hölzerner Keile gepresst um die Zwischenräume dicht zu machen; endlich wurde das ganze so zusammengefügte Gefäss mit Cementmauerwerk umgeben und oben mit einer hölzernen Einfassung versehen, um es sowol von oben als von der Seite vor jeder Beschädigung zu schützen. Die meisten Schwierigkeiten und auch den grössten Nachtheil verursachte die Oeffnung zum Ablassen des Bieres und der Hefe. Zu diesem Behuf wurde in die Bodenplatte ein Loch von 3" Durchmesser nebst 4 kleineren Löchern geschliffen, welche dazu dienten, um eine Messingplatte, an welcher ein kupfernes Leitungsrohr mit einem Gewinde angebracht ward, mittelst einer Zwischenlage von Gummi mit Schrauben, deren Köpfe ebenfalls Gummiunterlagen hatten, wasserdicht zu befestigen. Leider entstanden von diesen Schrauben aus, die wahrscheinlich zu fest angezogen waren, bald Sprünge im Glas, welche durch das Herumtreten der Arbeitsleute beim Reinigen, in Folge der weichen Sandunterlage, immer grösser wurden. Ebenso zeigten sich auch an den Seitenwänden Sprünge, welche nach und nach die ganze Höhe und Breite durchzogen. Das Glas ist rohes Bedachungsglas und 14 Millimeter dick, welche Stärke aber bei künftiger Anwendung besonders bei der Bodenplatte vermehrt werden dürfte. Die Kosten dieses Gefässes sind im Ganzen ca. doppelt so hoch, als für einen ebenso grossen Gährbottich von Eichenholz mit Eisen beschlagen. Da die Dauer bei besserer Konstruktion, wenn nicht rohe Gewalt angewendet wird und Gummi oder andere vergängliche Stoffe vermieden werden können, eine unendliche sein muss, so wird der Kostenpunkt kein Hinderniss für den Gebrauch dieses Materials sein. So mangelhaft die erwähnte Art der



Zusammensetzung ist, so ist sie doch in so fern gelungen, als das Gefäss dicht wurde und Gährungen damit im Grossen ausgeführt und beobachtet werden konnten, so dass man ein vollständiges Resultat über die Wirkungen auf die Gährung erhielt. Das Gefäss ist nun im zweiten Winter im Gebrauch, zwar noch immer dicht, obwol der Sprünge immer mehr werden, aber, was sehr unangenehm ist, unterhalb der Bodenplatte in der Umgebung der Sprünge ist Unreinigkeit sichtbar, welche vom Durchdringen der Hefe herrührt. Ungeachtet dessen waren und sind die Gährungen noch immer die schönsten in S.'s Keller, sie sind in den Kräusen und namentlich beim Zurückgehen sehr regelmässig, steigen nicht so hoch in der Temperatur wie in hölzernen Bottichen — vorausgesetzt, dass dieselbe im Keller nicht über  $5-7,5^{\circ}\text{C}$ . beträgt, — lassen beim Fassen (Abziehen) an Klarheit nichts zu wünschen übrig und bilden einen sehr schönen Zeug (Hefe). Das Bier ist im Geschmack sehr rein, und, wenn sonst Alles in Ordnung ist, untadelhaft. Auch in Branntweinbrennereien haben sich ähnliche Glasgefässe schon aufs Vollkommenste bewährt; wahrscheinlich weil eine Säureeinwirkung auf folgende Gährungen nicht stattfindet, und deshalb eine grössere Ausbeute erzielt wird. Ueber den nämlichen Gegenstand verbreitet sich auch H. Kreuzburg<sup>1)</sup> in folgender Weise: Um den Uebelständen zu begegnen, welche die Anwendung von Holz zu Gährbottichen mit sich führt, hat bereits eine grosse Anzahl Brauer die hölzernen Bottiche durch gemauerte Behälter ersetzt, welche mit grossen Glasplatten ausgekleidet sind. Diese Anwendung des Glases gab anfangs Veranlassung zu manchen Missgriffen. Man glaubte wohl zu thun, die grossen und breiten Glasplatten, welche die Gefässwände bilden, möglichst dicht aneinander zu rücken und dadurch die Verbindungsflächen möglichst klein zu machen. Das war ein Irrthum; man erkannte bald die mit dieser, noch so gut ausgeführten, Arbeit verknüpften Uebelstände. Der Kitt, welcher die Glasplatten verbindet, wird mit der Zeit von der Würze angegriffen und bildet äusserst kleine und deshalb nicht ausbesserbare Sprünge, in denen sich die Hefe festsetzt. Man ordnete daher für die Zusammenfügung der Platten breitere, mindestens 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Centimeter breite Nähte an; stellt sich bei diesen nur die geringste Zerstörung ein, so kann man sie sehen und leicht Abhilfe schaffen. — Der hierbei anzuwendende Kitt kann einfach in einem guten Cement bestehen, der mit kaltem Wasser zu einem steifen Brei angerührt wird. Damit aber dieser Cementkitt die Glasfläche und deren Steinlage gut packt und sicher haftet, überstreicht man die zu verkittenden Fugen einmal mit verdünntem Wasserglas;

1) H. Kreuzburg, Theorie und Praxis der Bierbrauerei, Weimar 1866. B. F. Voigt.

ist dann der Cementkitt in die Fugen eingebracht, so werden die Kittstellen noch einmal mit verdünntem Wasserglas überstrichen. Da aber bei solchen mit Glasplatten ausgelegten Steinbehältern das Anbringen der Abzugöffnung doch immer einige Schwierigkeit macht und ein solcher Behälter doch etwas theuer zu stehen kommt, so empfiehlt der Verf. als besser geeignet das Auskleiden der Steinbehälter mit Cement, statt mit Glasplatten.

J. C. Lermer<sup>1)</sup> untersuchte den sogenannten Bierstein. An den Würzeleitungsröhren und namentlich an den Wandungen der Kühlschiffe setzt sich mit der Zeit eine grauliche oder braune, oft glänzende, dünne Kruste ab, welche die Apparate firnisartig überzieht und so fest an denselben haftet, dass sie durch das Waschen nicht beseitigt, sondern nur unter Anwendung grösserer Gewalt entfernt werden kann. Dieser Bierstein schützt das Bier gegen den Metallgeschmack, welchen dasselbe so gern bei Verwendung derartiger Apparate annimmt, und begünstigt auch bei Verwendung hölzerner Kühlgeräte wesentlich die vollkommene Reinigung derselben, da er das Eindringen und Verbleiben von Würzeresten verhindert, die sich im Holze zersetzen und dadurch Anlass zu höchst gefährlicher, weiterer Verderbniss der Würze geben würden. Solchen Bierstein untersuchte nun der Verf. und fand darin neben 7,000 Proc. Wasser und 29,243 Proc. kohlenstofffreier Asche, 63,757 Proc. organische Materien mit 2,021 Proc. Stickstoff, entsprechend 13,04 Proc. Proteinsubstanzen. Die 29,243 Proc. Asche enthielten

Kalk . . . .	25,519
Magnesia . .	0,140
Kupferoxyd . .	0,062
Eisenoxyd . .	0,930
Phosphorsäure .	0,218
Kieselsäure . .	0,374
	<hr/>
	29,243

(Die Analyse giebt nicht 29,243, sondern 27,243.) Man kann den sogenannten Bierstein hiernach als eine sich aus der Würze ablagernde Cementation von stark kalkhaltigen (etwa 25 Proc. Kalk enthaltenden) Niederschlägen organischer Substanzen mit einer nicht sehr beträchtlichen (etwa  $\frac{1}{7}$ ) Einmischung proteinartiger Körper ansehen. Der darin angetroffene Kupfergehalt rührt höchst wahrscheinlich vom Abschaben des kupfernen und verzinnnten Kühlschiffes her, obgleich der Verf. Kupfer mehrmals in verschiedenen aus dem Brauprocessen erhaltenen Ausscheidungen nachgewiesen hat.

1) J. C. Lermer, Dingl. Journal CLXXIX p. 236; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 269; Polyt. Centralbl. 1866 p. 394; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 65; Chem. Centralbl. 1866 p. 1087.



An vorstehende Untersuchung schliesst sich eine Arbeit desselben Verf.'s über den Bierstein in den Würzeleitröhrchen zur Kühle<sup>1)</sup> an. Diese Ablagerung ist von bräunlicher Farbe und lässt unter dem Mikroskop Krystalle von schwefelsaurem und oxalsaurem Kalk erkennen, ausserdem formlose Massen stickstoffhaltiger Ausscheidungen und harzartiger Körper, histologische Elemente der Gerste und des Hopfens, Leptothrix-Körner und Leptothrix-Fäden, Hefenzellensporen etc. Verdünnte und concentrirte Mineralsäuren sind fast ohne Einwirkung darauf, Kalilauge löst eine beträchtliche Menge davon unter Annahme einer tiefbraunen Farbe und Lockerung der Masse; die kalische Lösung giebt mit Säuren eine voluminöse hellbräunliche Ausscheidung. Die Destillation des Materials mit schwefelsäurehaltigem Wasser gab eine im Geruch an Fettsäuren und Fuselöl erinnernde schwach geistige Flüssigkeit, welche von Essigsäure schwach sauer reagirte; chromsaures Kali und Schwefelsäure, sowie essigsaures Natron und Schwefelsäure gaben die Alkoholreaktion. Der Alkohol müsste offenbar durch den im Material zurückgehaltenen Zucker entstanden sein, wenn man nicht ein äthersaures Salz in demselben annehmen will. Ein anderer Theil des Ueberzugs, mit kalkhaltigem Wasser destillirt, liefert eine ammoniakhaltige, brenzlich schmeckende Flüssigkeit, deren Ammoniakgehalt offenbar zum grossen Theil von der Zersetzung der Proteinsubstanz durch das Kali herstammte. In dem Auszuge mit verdünnter Schwefelsäure fanden sich ausser den unorganischen Stoffen noch Essigsäure, eisengründer Gerbstoff, Oxalsäure, Bernsteinsäure und namentlich viel sogenannter Extraktivstoff, dann Zucker, Gummi und Proteinoide. Milchsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Im Laufe der Untersuchung wurde noch mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung erhalten, die auf Salicylsäure zu deuten scheint. In der Asche, die 14,81 Proc. des bei 110° getrockneten Materials ausmachte, fanden sich 1,95 Proc. Kali, 8,7 Proc. Kalk und 4,24 Proc. Phosphorsäure. Ein Vergleich mit dem von L e r m e r untersuchten Biersteine der Kühlschiffe (siehe oben) ergibt, dass zwischen beiden ihrer Bildung nach verwandten Gebilden doch sehr wesentliche Unterschiede bestehen. Es enthielt der Ueberzug

	der Würzeleitröhrchen	der Kühlschiffe
Stickstofffreie organische Substanzen	34,09	54,54
Stickstoffhaltige „ „	31,10	14,02
Unorganische Bestandtheile . . .	14,81	31,44
	100,60	100,00

1) Dingl. Journal CLXXXII p. 166; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 445; Polyt. Centralbl 1866 p. 1630.

Die Inkrustirung der Würzeleitröhrchen unterscheidet sich folglich von denjenigen der Kühlschiffe durch einen weit grösseren Gehalt an proteinhaltigen Körpern und weit geringern Aschengehalt.

A. Vogel<sup>1)</sup> stellte Untersuchungen an über den Milch- und Essigsäuregehalt des Bieres. Die saure Reaktion, welche das frische Bier auch nach der Entfernung der Kohlensäure zeigt, rührt bekanntlich von einem Gehalte an Milch- und Essigsäure her. Das gewöhnliche Verfahren, den Säuregehalt eines Bieres durch Neutralisation mit Kalkwasser von bekanntem Gehalte zu bestimmen, giebt selbstverständlich nur einen Zahlenausdruck für die Summe der im Biere enthaltenen beiden Säuren, der Milchsäure und Essigsäure. Wenn es sich darum handelt, die relativen Mengen dieser Säuren kennen zu lernen, so muss die Titrirung mit Kalkwasser zweimal vorgenommen werden, einmal mit dem frischen, nur entkohlensäurten Biere und dann mit dem ausser von der Kohlensäure auch von der Essigsäure befreiten Biere. Die Essigsäure wird am einfachsten durch Abdampfen des Bieres bis zur Trockne oder wenigstens Syrupsdicke entfernt. Man erfährt alsdann durch Titrirung mit Kalkwasser die Menge der Milchsäure allein, und durch einfache Subtraction ergibt sich die Zahl für die Menge der Essigsäure. In der angegebenen Weise hat der Verf. einige Versuche über den relativen Milch- und Essigsäuregehalt des Bieres angestellt und hat das Verhältniss der Milchsäure zur Essigsäure in verschiedenen frischen Münchner Winterbiersorten ziemlich constant wie 32:1 gefunden. Eine Versuchsreihe, welche M. Beyerl ausgeführt hat, zeigte, dass die Säurebildung eines nach dem Zutritte der Luft in flachen Gefässen offenstehenden Bieres sehr rasch fortschreitet. Diese Säurezunahme bezieht sich fast ausschliesslich auf die Essigsäure. Bei einem einige Zeit offen gestandenen Biere fand sich das Verhältniss von Milchsäure zu Essigsäure wie 32:7. Nach längerem Zwischenraume ergab sich das Verhältniss 32:21. Der Verf. bemerkt, dass sich für die praktische Bieruntersuchung aus den mitgetheilten Beobachtungen ergibt, dass bei der Bestimmung des Säuregehaltes eines Bieres auf dieses Verhältniss zwischen Milch- und Essigsäure Rücksicht zu nehmen sein dürfte und daher jedes Bier einmal auf den Gesamtsäuregehalt, dann auf den Milchsäuregehalt nach Entfernung der Essigsäure untersucht werden sollte.

J. C. Lermer<sup>2)</sup> stellte Versuche an über die Fällung des

1) A. Vogel, Buchner's Repert. XV p. 52; Journ. f. prakt. Chemie XCVIII p. 382; Chem. Centralbl. 1866 p. 400.

2) Dingl. Journal CLXXIX p. 318; Chem. Centralbl. 1866 p. 1087; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 273; Polyt. Centralbl. 1866 p. 464.  
Wagner, Jahresber. XII.



Bieres durch Eisenchlorid, wodurch der Gehalt der Proteinsubstanzen nachgewiesen und bis zu einem gewissen Grade abgeschieden werden kann. Das Entstehen einer Fällung durch Eisenchlorid im Biere hängt von der Menge des zugefügten Reagens ab. Versetzt man Bier oder Bierwürze mit wenig oder ganz altem Eisenchlorid, so entsteht eine nicht unbedeutende Fällung, die grau und sich in Flocken aussondert. Dieselbe ist jedoch bei Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löslich. Man erhält gar keinen Niederschlag, wenn man auf einmal einen Ueberschuss Reagens zu dem Bier bringt. Der Niederschlag setzt sich gut von der Flüssigkeit ab, dagegen ist seine fast schleimige Beschaffenheit beim Auswaschen im höchsten Grade hinderlich; dennoch gestattet die Unlöslichkeit in Wasser ein vollständiges Auswaschen, obwohl dasselbe lange fortgesetzt werden muss. Nach dem Trocknen so vorgerichtete Untersuchungsmaterial eine grau-schwarze, amorphe Masse von starkem Glanze auf den Bruchflächen. Wenn man eine unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, entwickelte sich reichlich ammoniakalische Dämpfe neben Wasser und biereigenen Produkten. An der Luft erhitzt, hinterließ endlich ein dichter Eisengehalt roth gefärbter Rückstand. 100 Th. des lufttrocknen Materials gaben beim Trocknen bei  $110^{\circ}$  C. noch 15 Gew. Wasser aus und hinterließen alsdann, bei ungehindertem Luftzuge geblüht, 58,48 Glührückstand, enthielten mithin 41,57 Proteinische Substanz. Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde eine andere Probe mit Natronkalk geblüht und dabei 2,405 Proc. des lufttrocknen Materials an Stickstoff erhalten. Diese gaben an Proteinsubstanz (berechnet oben mit 15,5 Proc. Stickstoff angenommen) 15,52 Proc. Stickstoff. Es bleiben also für die nicht stickstoffhaltige organische Materie 26,05 Proc. Der Glührückstand, durch anhaltende Digestion in Wasser gelöst und dann nach dem Zufügen von Weinsäure in entsprechender Menge aus der ammoniakalisch gemachten Lösung die Phosphorsäure als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak niedergeschlagen, gaben 15,52 Proc. Phosphorsäure und 27,79 Proc. Eisenoxyd. Die Zusammensetzung des Eisenniederschlags, in welchem sich ausserdem ein wenig Kieselsäure gefunden hatte, war demnach folgende:

Proteinsubstanz . . . . .	15,52
Stickstofffreie organische Substanz . . . . .	26,05
Eisenoxyd . . . . .	27,79
Phosphorsäure . . . . .	15,52
Kieselsäure . . . . .	0,11
Wasser . . . . .	15,00

99,99

und berechnet auf die wasserfreie Substanz:

Proteinkörper . . . . .	18,26
Stickstofffreie organische Substanz . . . . .	30,65
Eisenoxyd . . . . .	32,70
Phosphorsäure . . . . .	18,26
Kieselsäure . . . . .	0,13
	<hr/> 100,00

J. C. Lerner<sup>1)</sup> stellte eine vergleichende Untersuchung nigerrenommirten Münchner Biere an, deren Ergebnisse er in Nachstehendem mittheilen. Bei den Bieruntersuchungen ging man bis auf die neuere Zeit nicht selten von dem Gesichtspunkte aus, das Bier sei als einfache Lösung von Alkohol, Extrakt und Kohlensäure in Wasser zu betrachten; man begnügte sich daher bei der Analyse desselben damit, die relative Menge dieser drei Bestandtheile zu bestimmen. In dem letzten Jahrzehnt haben sich aber die Ansprüche an eine ausreichende chemische Untersuchung des Bieres wesentlich gesteigert. Namentlich hat man in der letzten Zeit die Anzahl der im Biere zu bestimmenden näheren Bestandtheile durch Paratbestimmung der eiweissartigen Substanzen, wie des Verhältnisses zwischen Zucker und Dextrin, und endlich durch ausführliche Zuckerenalyse oder doch wenigstens Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes erweitert; sehr wenig Erfolg haben hingegen noch die Bestrebungen gehabt, Milchsäure, Gährungszuckersäure, Essigsäure u. s. w. im Biere der Menge nach genau zu bestimmen. Eine den gegenwärtigen Ansprüchen entsprechende Bieranalyse dürfte sich demnach auf folgende Bestandtheile erstrecken:

Alkohol,	
Zucker . . . . .	} sogenanntes Extrakt,
Dextrin . . . . .	
Unorganische Bestandtheile (PO <sub>5</sub> ) . . . . .	
Eiweissstoffe . . . . .	
Kohlensäure . . . . .	
Wasser,	

Zucker, Dextrin, Eiweissstoffe und unorganische Bestandtheile, welche man früher unter dem Namen „Extrakt“ zusammenfasste, werden also jetzt einzeln quantitativ bestimmt. Aber auch die Methode für die Bestimmung des sogenannten „Extraktes“, des Alkohols und der Kohlensäure im Biere hat in neuerer Zeit Modifikationen erfahren. Wenn für normale Biere die saccharometrische Prüfung, so weit dieselbe ausreicht, einen bequemen Untersuchungsweg abgibt, so ist sich namentlich für die gewerbliche Praxis eignet, so ist es doch

1) J. C. Lerner, Dingl. Journ. CLXXXI p. 134; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1278; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 326.



klar, dass für die Untersuchung abnormer Biere, wie sie namentlich dem Chemiker zufällt, ein Zurückgehen auf die rein chemischen Bestimmungsarten mit Wage und Gewichten zuverlässiger erscheinen muss.

Hinsichtlich der Bestimmung des Alkoholgehaltes im Bier ist man vielfach wieder zur Destillationsmethode zurückgekehrt und der Verf. hat diesen Weg ebenfalls gewählt, zumal derselbe bei einer genügenden Vorrichtung im Laboratorium ein sehr bequemer ist. Bei der Bestimmung der Gesamtmenge des Extractes hat der Verf. sich unbedingt für die directe Abdampfung in der kleinen Liebig'schen Trockenröhre mit Hülfe des Aspirators entschieden. Diese Methode ist allerdings ein wenig zeitraubend, beansprucht jedoch bei Anwendung des Thermostaten die Regulirung der Temperatur des Oelbades wenig directe Arbeit; liefert aber ein ganz unzweifelhaftes Ergebniss.

Der Verf. hat in seinen hier mitgetheilten Untersuchungen das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin noch keine Rechnung getragen, da er dieselben zu einer Zeit begann, wo er noch die Stabilität des Dextrins gegen alkalische Kupferlösung und somit die Zuverlässigkeit der hierauf begründeten Trennungsmethode bezweifelte. Spätere Versuche haben ihn überzeugt, dass diese Methode allerdings eine schätzbare Erweiterung der Bieruntersuchung bildet, deren völlige Ausnutzung uns noch manche wichtige Aufschlüsse in den zymotechnischen Gewerben zu liefern verspricht. Eine nachträgliche Bestimmung des Verhältnisses zwischen Zucker und Dextrin mit Untersuchungsmaterial von einem anderen Sudjahre schien dem Verf. unzulässig und er liess dieses Verhältniss daher in gegenwärtiger Mittheilung unberücksichtigt. Den unorganischen Bestandtheilen hat der Verf. dagegen eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und von fünf verglichenen Bieren die vollständige Aschenanalyse durchgeführt. Abgesehen von der Bedeutung, welche zweifelsohne der Phosphorsäuregehalt für die Nährhaftigkeit des Bieres hat, bewog den Verf. zur ausführlichen Untersuchung der Bieraschen noch insbesondere der Umstand, dass darüber nur sehr wenig Material vorliegt, und die Schwankungen in der Zusammensetzung der Bieraschen, sowie der durchschnittliche Charakter derselben durch Vervielfältigung der Analysen am deutlichsten hervortreten müssen. Die in jüngster Zeit so vielfach besprochenen Eiweissstoffe im Biere mussten natürlich schon aus diesem Grunde ein besonderes Interesse für den Verf. gewinnen und es war ihm sehr erwünscht gewesen, für die Bestimmung der Proteinoide im Biere eine directe Methode anwenden zu können; eine solche besitzt wir jedoch leider noch nicht und er musste sich daher an die Stickstoffbestimmung durch Verbrennung mit Natronkalk halten, aus der

dann in bekannter Weise durch Multiplication mit 6,452 den Gehalt an Eiweissstoffen ableitete. Auf die Bestimmung der Kohlensäure hat der Verf. in seinen Untersuchungen Verzicht geleistet und zwar aus dem Grunde, weil ihm keine der dafür gebräuchlichen Methoden in wissenschaftlicher Hinsicht genügende Resultate lieferte. Auch ist die Kohlensäure der am leichtesten alterirte und deshalb in seiner Quantität stets schwankende Bestandtheil im Biere; da sie aber von so hoher Bedeutung für den Charakter des Bieres ist, so sollte auf ihre Bestimmung ein besonderer Fleiss verwendet werden. Der Verf. hat sich lange Zeit mit der Ermittlung einer neuen Methode zur exacten Bestimmung dieses sehr wesentlichen Bestandtheiles des Bieres abgemüht, ist jedoch noch zu keinem endgiltigen Resultat gelangt.

Der Verf. geht nun zu deren Einzelbetrachtung über und wird bei der zuerst zu besprechenden Biersorte die obigen Angaben über die analytischen Methoden ergänzen.

1) Bockbier vom königl. Hofbräuhaus. Zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes* des Bieres giebt der Verf. entschieden der Anwendung des Pyknometers den Vorzug. Es wurden 50 Kubikcent. des Bieres im enghalsigen (4 Millimeter weiten) cylindrischen Fläschchen, das auf diesen Inhalt markirt war, zur Wägung gebracht und zeigten bei 14° R. ein Nettogewicht von 51,2335 Grm. Die *specifische Schwere* des geprüften Bieres betrug also 1,02467, bezogen auf Wasser von +4° C. Für die *Alkoholbestimmung* wurden nun gegen 100 Kubikcent., genau gewogen 100,66 Grm., Bier destillirt, bis 50 Kubikcent. übergegangen waren, und das in dem eben erwähnten Pyknometer aufgefangene Destillat abermals gewogen. Sein Gewicht betrug bei 15,6° C. — Temperatur der Fownes'schen Tafel — 49,178 Grm., entsprechend einem specifischen Gewichte von 0,98356. Diesem specifischen Gewichte gehört nach der Tabelle, wie man leicht durch Interpolation zwischen den beiden darin verzeichneten nächsten Werthen findet, ein Alkoholgehalt von 10,415 Proc. an. Das absolute Gewicht des im Destillat enthaltenen Alkohols

betrug also:  $\frac{49,178 \cdot 10,415}{100}$  Grm. und dieselbe Menge Alkohol war

auch in den 100,66 Grm. Bier, welche man der Destillation unterworfen hatte, enthalten. Will man also den gefundenen Alkoholgehalt

auf 100 Gewichtstheile Bier beziehen, so hat man  $\frac{100 \cdot 49,178 \cdot 10,415}{100,66 \cdot 100}$

= 5,08 Proc. Alkohol. Ausserdem lieferten 6,078 Grm. Bier, im durch den Thermostaten regulirten Oelbade bei 110° C. bis zur *Constantz im Gewicht erhitzt*, einen Trockenrückstand von 0,476 Grm., entsprechend 7,83 Proc. Extraktgehalt. Die Einäscherung des Bier-



extraktes geht sehr gut von statten, wenn man eine recht niedrige, aber anhaltende Erhitzung anwendet. Es hinterliess der Trockenrückstand von 2044,4 Grm. Hofbräuhausbockbier, in der Muffel eingäschert, 5,751 Grm. Asche, was, auf 100 Theile des Bieres bezogen, einen Procentgehalt von 0,28 ausmacht. Mit diesem Resultat stimmte ein Controlversuch, in welchem nur 50 Kubikcent. Bier in der Platinschale eingäschert wurden. Die Aschenanalyse geschah im Allgemeinen nach bekannten Methoden. Es ergab sich kein Gehalt der Asche an Kohlensäure oder nur eine unwägbar Spur derselben. Die Asche wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt und das darin Unlösliche, aus Sand, Kieselsäure und Kohle bestehend, im Filter bei  $110^{\circ}$  C. getrocknet zur Wägung gebracht. Durch weitere Einäscherung bestimmte der Verf. darin als Gewichtsabnahme die Kohle und durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge den Gehalt an löslicher Kieselsäure. Das hierbei ungelöst Bleibende verzeichnete er in seinen Analysen als Sand und unlösliche Kieselsäure. Die salpetersaure Lösung, welche beim Eindampfen zur Trockne nur noch einen sehr kleinen Antheil Kieselsäure ausschied, höchstens bis 4 Milligramm betragend, wurde behufs der Chlorbestimmung mit salpetersaurem Silber versetzt. Nach Entfernung des Silberüberschusses durch Salzsäure versetzte man das Filtrat mit Ammon bis zur starken Fällung, dann sofort mit Essigsäure, wobei immer eine kleine Menge phosphorsaures Eisenoxyd ungelöst blieb, welches als solches gewogen wurde. Aus dem essigsauren Filtrate fällte man mittelst oxalsauren Ammoniaks den Kalk aus und führte den erhaltenen Niederschlag durch Glühen über der einfachen Weingeistlampe in kohlensauen Kalk über. In dem hierbei resultirenden Filtrat wurde die Schwefelsäure mit Chlorbarium bestimmt; nach der Entfernung des Barytüberschusses fiel auf Zusatz von Ammon phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder, welche durch Glühen in phosphorsaure Magnesia übergeführt wurde. Da in den Bieraschen stets ein Ueberschuss an Phosphorsäure vorhanden ist, so wurde dieser nun noch durch überschüssig zugesetzte Magnesiälösung ausgefällt und dann das restirende Filtrat, welches nun ausser den Ammonsalzen Magnesia und die Alkalien enthielt, nach der Entfernung der ersteren durch Glühen, in die neutralen Sulfate übergeführt. Dann bestimmte man in diesen, nach der Wägung ihrer Summe, den Schwefelsäuregehalt mittelst Chlorbarium und, nach Entfernung des Ueberschusses an letzterem durch Schwefelsäure, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak die Magnesia. Man hatte hierdurch alle Daten gewonnen, um Kalk und Natron indirect zu bestimmen, indem man zunächst die durch die Magnesia gebundene Schwefelsäure von der gefundenen Gesamtmenge derselben abzog und ebenso die der Magnesia entsprechende Menge schwefelsaurer

Magnesia von der Summe der drei Sulfate subtrahirte, wodurch man als Rest das Gewicht der Alkalien in Form neutraler schwefelsaurer Salze erhält, woraus sich leicht der Werth für jedes einzelne Alkali ableiten lässt.

Der Verf. erhielt auf solche Weise für die Zusammensetzung der Asche des königl. Hofbräuhausbockbieres:

Kali . . . .	29,31
Natron . . . .	1,97
Chlornatrium . .	4,61
Kalk . . . .	2,34
Magnesia . . . .	11,87
Eisenoxyd . . .	1,01
Phosphorsäure . .	34,18
Schwefelsäure . .	1,29
Kieselsäure . . .	12,43
Sand . . . .	0,83
Kohle . . . .	0,49
	<hr/>
	100,33

Für die Stickstoffbestimmung wurde eine grössere Menge Bier in einer tiefen, im Oelbade befindlichen Glasschale bei  $110^{\circ}$  C. so weit eingedampft, bis nach dem Erkalten ein leicht zu pulverisirender, scheinbar vollkommen trockner Rückstand verblieb. Von diesem wurden nun etwa 4—5 Grm. mit Natronkalk, wie gewöhnlich, verbrannt, zugleich aber in einer kleineren Probe des vollkommen homogenen Pulvers des Untersuchungsmaterials mit Hülfe des Aspirators im Trockenrohre bei  $110^{\circ}$  der absolute Gehalt an Trockensubstanz bestimmt. Das bei der Verbrennung mit Natronkalk entwickelte Ammoniak wurde im geräumigen Will'schen Kugelapparat in 20 Kubikcent. Normalschwefelsäure (40 Grm.  $\text{SO}_3$  im Liter) aufgefangen und nach beendigter Operation die noch freie Säure mittelst Normalkalilauge bestimmt.

Auf solche Weise erhielt der Verf. z. B. für das königl. Hofbräuhausbockbier folgendes Ergebniss: Zur Verbrennung mit Natronkalk wurden 4,249 Grm. des Eindampfungsrückstandes verwendet. Die Separatbestimmung des Trockengehaltes in demselben gab bei Anwendung von 1,000 Grm. Substanz 0,934 trockenes Extrakt. Obige zur Stickstoffbestimmung verwendeten 4,249 Grm. enthielten demnach 3,969 Grm. trockenes Extrakt. Nach der Verbrennung waren zur Neutralisation der im Kugelapparate vorgeschlagenen 20 Kubikcent. Normalschwefelsäure noch 15,1 Kubikcent. Normalkalilauge erforderlich. Es waren also 4,9 Kubikcent. Schwefelsäure durch das bei der Verbrennung entstandene Ammoniak neutralisirt. Jeder Kubikcentimeter der angewendeten Schwefelsäure vermag aber 17 Milligramm Ammoniak zu sättigen oder zeigt, mit andern Worten, 14 Milligramm Stickstoff an. Die aus der der Verbrennung unterworfenen



Substanz erhaltene Stickstoffmenge belief sich also auf  $4,9 \cdot 14 = 68,6$  Milligramm, oder 100 Gewichtstheile trockenen Bierextraktes lieferten 1,728 Proc. Stickstoff; dieser Werth mit 6,452 multiplicirt, ergibt für die im Extrakt enthaltene Menge der Proteinoide 11,15 Proc. Da das untersuchte Bier 7,83 Proc. Extrakt enthielt, so berechnen sich auf 100 Gewichtstheile Bier

$$\frac{7,83 \cdot 11,15}{100} = 0,87 \text{ Proc. Eiweissstoffe.}$$

Der Verf. theilt hinsichtlich der übrigen untersuchten Biere nur die Ergebnisse der Analyse mit, da dieselbe in gleicher Weise ausgeführt wurde.

## 2) Sommerbier vom königl. Hofbräuhause.

Spec. Gewicht . . . . .	1,0141
Extract . . . . .	4,93 Proc.
Alkohol . . . . .	3,88 "
Unorganische Bestandtheile . . . . .	0,23 "
Stickstoffhaltige Bestandtheile in 100 Th. Extract	8,71
" " " 100 " Bier .	0,43

### Aschenanalyse.

Kali . . . . .	33,25
Natron . . . . .	0,45
Chlornatrium . . . . .	6,00
Kalk . . . . .	2,98
Magnesia . . . . .	8,43
Eisenoxyd . . . . .	0,11
Phosphorsäure . . . . .	32,05
Schwefelsäure . . . . .	2,71
Kieselsäure . . . . .	14,12
Sand . . . . .	0,56
Kohle . . . . .	0,81

101,47

## 3) Weissbier (obergähriges Weizenbier) vom königl. Hofbräuhause.

Spec. Gewicht . . . . .	1,01288
Extractgehalt . . . . .	4,37 Proc.
Alkoholgehalt . . . . .	3,51 "
Unorganische Bestandtheile . . . . .	0,15 "
Eiweissstoffe in 100 Th. Extract	12,19
" " " 100 " Bier .	0,53

### Aschenanalyse.

Kali . . . . .	24,88
Natron . . . . .	20,23
Chlornatrium . . . . .	6,56
Kalk . . . . .	2,58
Magnesia . . . . .	0,34
Eisenoxyd . . . . .	0,47
Phosphorsäure . . . . .	26,57

Schwefelsäure . .	6,05
Kieselsäure . . .	7,70
Sand . . . . .	2,30
Kohle . . . . .	0,40
	<hr/> 98,08

Reisses Bockbier (obergähriges Weizenbier) vom  
königl. Hofbräuhaus.

Spec. Gewicht . . . . .	1,02000
Extractgehalt . . . . .	4,55 Proc.
Alkoholgehalt . . . . .	4,41 "
Unorganische Bestandtheile . .	0,18 "
Eiweissstoffe in 100 Th. Extract	8,85
" " 100 " Bier . . . . .	0,39

Aschenanalyse.

Kali . . . . .	34,68
Natron . . . . .	4,19
Chlornatrium . . . . .	5,06
Kalk . . . . .	3,14
Magnesia . . . . .	7,77
Eisenoxyd . . . . .	0,52
Phosphorsäure . . . . .	29,85
Schwefelsäure . . . . .	5,16
Kieselsäure . . . . .	2,86
Sand . . . . .	5,20
Kohle . . . . .	0,65
	<hr/> 99,08

5) Bockbier vom Spatenbräu.

Spec. Gewicht . . . . .	1,02678
Extractgehalt . . . . .	8,50 Proc.
Alkoholgehalt . . . . .	5,23 "

Die Aschenanalyse und Stickstoffbestimmung wurden mit diesem  
Bier nicht durchgeführt.

6) Salvatorbier.

Spec. Gewicht . . . . .	1,03327
Extractgehalt . . . . .	9,63 Proc.
Alkoholgehalt . . . . .	4,49 "
Eiweissstoffe in 100 Th. Extract	6,99
" " 100 " Bier . . . . .	0,67

Die Aschenanalyse des Salvatorbieres wurde nicht ausgeführt.

7) Winterbier des Löwenbräu.

Spec. Gewicht . . . . .	1,0170
Extract . . . . .	5,92 Proc.
Alkohol . . . . .	3,00 "



*Aschenanalyse.*

Kali . . . . .	29,32
Chlorkalium . . .	0,11
Chlornatrium . .	6,00
Kalk . . . . .	6,21
Magnesia . . . .	7,75
Eisenoxyd . . . .	0,84
Phosphorsäure . .	29,28
Schwefelsäure . .	4,84
Kieselsäure . . .	8,01
Sand . . . . .	6,27
Kohle . . . . .	0,28
	<hr/> 98,91

Der Verf. stellt schliesslich die erhaltenen Resultate nach ihren Hauptmomenten in folgender Tabelle zusammen :

	Alkohol	Extract	Eiweiss- stoffe in		Asche	Phosphor- säure in 100 Thei- len Asche
			100 Th. Bier	100 Th. Extract		
1) Hofbräuhaus-Bockbier . . .	5,08	7,83	0,87	11,15	0,28	34,18
2) Hofbräuhaus-Sommerbier . .	3,88	4,93	0,43	8,71	0,23	32,05
3) Hofbräuhaus-Weissbier . . .	3,51	4,73	0,53	12,19	0,15	26,57
4) Hofbräuhaus weisses Bockbier	4,41	4,55	0,39	8,85	0,18	29,85
5) Spaten-Bockbier . . . . .	5,23	8,50	—	—	—	—
6) Zacherl-Salvatorbier . . . .	4,49	9,63	0,67	6,99	—	—
7) Löwenbräu-Winterbier . . .	3,00	5,92	—	—	0,25	29,28

Als das alkoholreichste ergab sich sonach unter den geprüften Bieren das Spatenbockbier mit 5,23 Proc. Alkohol, als das extraktreichste das Salvatorbier mit 9,63 Proc. Extrakt. Die Aschenmengen wachsen bei den stärkeren und schwereren Bieren nicht proportional dem Alkohol- und Extraktgehalte, in Folge des Einflusses der unorganischen Bestandtheile des zum Brauen verwendeten Wassers. Ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Phosphorsäuregehalt und dem Stickstoffgehalt, wie es im Getreide existirt, scheint sich für das Bier nicht wol feststellen zu lassen. Zur Beurtheilung der häufigen Klagen über Verschlechterung des Bieres in der Neuzeit bemerkt der Verf., dass z. B. Kaiser 1853 im Salvatorbier 4,6 Proc. Alkohol und 9,5 Proc. Extrakt fand und Leo im Bockbier von 1842 den Alkoholgehalt zu 3,9 Proc., den Extraktgehalt zu 8,5 Proc. Der Vergleich mit obiger Zusammenstellung zeigt, dass in Bezug auf den Gehalt in der erwähnten Zeit keine Verschlechterung eingetreten ist. —

Auch Ferd. Schubert <sup>1)</sup> lieferte Beiträge zur Untersuchung des Bieres.

Lermer <sup>2)</sup> stellte eine chemische Untersuchung an über gefrorenes Bier. Das Resultat der Untersuchung, hinsichtlich deren Details auf die Abhandlung verwiesen sei, war folgendes:

	Vor	Nach
	dem Gefrieren	
Spec. Gewicht	1,0243	1,0489
Extractgehalt	5,68 Proc.	15,21 Proc.
Alkoholgehalt	3,5 "	9,43 "

Was die Proteinkörper betrifft, so war durch das Gefrieren des Bieres die Hälfte derselben aus dem Biere entfernt worden. Die Aschenmenge des gefrorenen Bieres betrug 3,27 Proc. (mit 26,29 Proc. Kali, 40,20 Proc. Phosphorsäure und 9,89 Proc. Magnesia).

Siemens <sup>3)</sup> berichtet über die Fortschritte in der Bierbrauerei. Wir theilen den Bericht in gedrängtem Auszuge mit. Zur Malzbereitung findet man weit allgemeiner als früher geeignete Räumlichkeiten, hohe luftige und dennoch sowol gegen Wärme als gegen Kälte geschützte Maltzennen, die nicht nur sorgfältig ausgeplattet, sondern auch mit cementirten glatten Wänden und Decken oder Gewölben versehen sind. Man verwendet nicht allein alle Sorgfalt auf die beste Reinigung und Trennung der Gerste von allen schädlichen Beimischungen, sondern scheidet sie auch nach ihrer Grösse oder Ausbildung, damit nur gleichmässige Körper mit einander zur Verwendung kommen; in Betreff der bessern Reinigung wäre noch ein Waschen der Gerste beim Einquellen als zweckmässig zu bezeichnen; zum Entfernen des Schmutzes, der den Wohlgeschmack des Bieres beeinträchtigt, genügt nicht der Wechsel des Weichwassers, sondern es gehört dazu ein Reiben, eine Bewegung der Körner im Wasser, die durch eine einfache Vorrichtung zu erreichen ist. Zum Einweichen des Getreides dienen meist eiserne Behälter, die am leichtesten rein zu erhalten sind; man überzeugt sich immer mehr von dem Nachtheile einer stärkeren Auslaugung des Getreides bei der Zuführung der zum Wachsen nöthigen Feuchtigkeit; es ist zu empfehlen, das Getreide während des Einweichens ohne Wasser stehen zu lassen, wodurch die vorhandene Feuchtigkeit das Korn nach und nach durch-

1) Ferd. Schubert. Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschrift 1866 p. 235.

2) Lermer, Dingl. Journ. CLXXXI p. 471; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1486; im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1866 p. 396.

3) Siemens, Württemberg. Wochenbl. für Land- u. Forstwirtschaft 1866 p. 217; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 363; Polyt. Centralbl. 1866 p. 744; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 253.



dringt, ohne dass ein Auslaugen erfolgt. Um den Nachtheil einer zu starken Weiche zu verhüten und bei den luftigen Räumen dennoch die nöthige Feuchtigkeit in den Körnern zu erhalten, bringt man das schwächer eingeweichte Getreide, wie in England, zunächst in höhere Haufen und legt diese beim Wenden mit dem Fortschreiten der Keimbildung zum Verhüten einer Erwärmung nach und nach dünner. Die fortschreitende Malzung wird weniger nach der Ausbildung der Wurzelkeime, als nach der Entwicklung des Blattkeimes beurtheilt. — Einen wesentlichen Fortschritt hat man durch die Einrichtung zweckmässiger Darren zur Bewirkung eines schnellern und völligen Trockuens vor dem Rösten des Malzes erreicht. Die Anwendung sogenannter Doppeldarren ist eine allgemeinere geworden, weil sich bei diesen die Entstehung eines harten, schwer löslichen Malzes am sichersten erreichen lässt. Um den für eine solche Doppeldarre nöthigen Zug oder Luftwechsel zu bewirken, stellt man zur Erhitzung der Luft eigentliche Luftheizungen her, von denen aus die Luft bereits erhitzt unter die Darrfläche tritt und die möglichst tief unter die Darrfläche gelegt werden, so dass die erhitzte Luft schon mit einer grösseren Geschwindigkeit unter die Darrfläche tritt und ein rascher Luftwechsel und gleichmässige Wärmevertheilung ermöglicht wird. So wird dem Malze die Feuchtigkeit völlig entzogen, bevor dasselbe stärker erhitzt und gedörrt wird und damit die unerlässliche Bedingung zur Erzeugung eines blassen und dennoch völlig ausgedörrten mürben Malzes erfüllt.

Die Beschleunigung der Würzegewinnung hängt von der Güte des Malzes, aber auch von der Art der Zerkleinerung desselben ab. Da eine Befeuchtung des Malzes, wie sie zum Schroten oder Reissen auf gewöhnlichen Mühlen nöthig wird, theils in Bezug auf eine etwaige Besteuerung, theils durch Begünstigung einer schädlichen Säuerung sich nachtheilig zeigt, so findet die Zerkleinerung zwischen Walzen immer allgemeiner statt. Die Anwendung feingeriefter Walzen, obgleich diese mit dem geringsten Kraftaufwande am meisten beschicken lassen, gewährt den Vortheil einer geringern Verkleinerung der Hülsen nur unbedeutend, glatte Walzen von gleichem Durchmesser und gleicher Geschwindigkeit bewirken wol nur ein Zerdrücken des Malzes und dadurch eine geringere Zerkleinerung der Hülse, allein sie erfordern für grössere Leistung eine bedeutende Betriebskraft; giebt man ihnen durch eine Räderverbindung eine um etwas verschiedene Umdrehung, so wird ihre Leistung dadurch vermehrt, aber unter geringerer Schonung der Hülsen; dennoch findet diese Art Schrotung die meiste Verbreitung. In neuester Zeit kommen jedoch die engl. Quetschwalzen aus 2 ungleich grossen glatten Walzen, die nicht durch eine Räderverbindung getrieben werden, mehr in Gebrauch. Bei diesen findet nur eine Quetschung und kein Zerreiben der Körner

statt, ohne dass dazu ein verhältnissmässig höherer Kraftaufwand nöthig wird. Sie zeigen sich jedoch nur bei völlig durchmalztem Getreide als zweckmässig, da die härteren Theile der ungemalzten Frucht nur unvollständig damit zerkleinert werden. Zum ersten Vermischen des Schrotens mit dem Wasser verwendet man bei neueren Anlagen nicht selten die in ihrer Construction so einfache Steel'sche Maischvorrichtung<sup>1)</sup>, um möglichst wenig Wasser zum ersten Maischen zu gebrauchen, sicher eine klumpenlose Maische zu erhalten und zugleich eine Verstaubung des Schrotens zu vermeiden. Die Anwendung einer möglichst geringen Menge Wasser zum ersten Maischen gewährt den Vortheil, später zur völligen Extraktion des Schrotens eine genügende Menge Wasser verwenden zu können, ohne dadurch eine sehr verdünnte Würze zu erhalten, die später ein dem Geschmack nachtheiliges längeres Kochen nöthig macht.

Bei den neueren Anlagen verwendet man zum Betrieb der Maischmaschinen und hierzu nöthigen Pumpen besondere Dampfmaschinen und bringt dieselben in der Art in unmittelbare Verbindung, dass alle Transmissionen und Riemenverbindungen, die bei der Nässe und dem Dampfe so leicht den Dienst versagen, überflüssig werden. Ueberhaupt verwendet man für jede abgesondert vorzunehmende Operation lieber besondere Dampfmaschinen, als für sämtliche Operationen eine gemeinschaftliche grössere Maschine. Zu den wesentlichen Verbesserungen gehört auch die Anwendung der Centrifugalpumpen zur Förderung der Dickmaischen und Würzen; sie zeigen sich weit wirksamer und leichter zu reinigen, als die sonst gebräuchlichen Saug- und Druckpumpen. Auch die Aufstellung besonderer Maisch- und Abseibbottiche findet eine weitere Verbreitung. Zur sichern Verhütung des Anbrennens der Dickmaische wurde von Civilingenieur Noback in Prag eine Rührvorrichtung angebracht, die, statt von oben, von unten wie bei den Maischbottichen in Bewegung gesetzt wird, so dass die Pfanne oben frei bleibt und weder die Maische durch das Triebwerk, noch dieses durch die Maische verunreinigt wird. Zu den Neuerungen gehört ferner, dass man die Würze beim Abseihen mittelst der Pumpe direct aus dem Raume unterhalb der Seihplatten in die Pfanne bringt und dadurch die Benutzung eines Grandes oder Würzbrunnens entbehrlich macht, eine Einrichtung, die bei grösseren Betrieben alle Empfehlung verdient, weil die Würze dadurch den Gefahren entgeht, die bei mangelhafter Reinigung hier so leicht eintreten. Zum Absüssen oder völligen Extrahiren der Treber wird das Schottische Drehkreuz häufig verwendet, weil man damit am leichtesten die Treber unter der Flüssigkeit erhalten und den die Säuerung befördernden

1) Jahresbericht 1863 p. 536.



Luftzutritt abhalten kann. Zur Abkühlung der Würze sind in allen grösseren Brauereien die schwer rein zu erhaltenden Holzkühlen durch Anwendung der eisernen verdrängt. Die so wichtige geeignete Aufstellung der Kühlen findet volle Beachtung, namentlich hat man erkannt, wie nachtheilig es ist, mehrere Kühlen über einander anzubringen, wobei ein rascher Abzug des Dampfes gehemmt wird; man sorgt daher nicht nur für einen seitlichen Abzug, sondern bringt hierzu in der Bedachung der hohlen Kühlräume noch passende Oeffnungen an. Unter den mannigfaltigen Kühlvorrichtungen wird der sogenannte Tropfkühler von Baudelot<sup>1)</sup> besonders empfohlen, weil er eine grosse und leicht zu reinigende Kühlfläche bietet. Die Benutzung des Dampfes als Träger der Wärme hat trotz wiederholter Empfehlungen bis jetzt weder zum Maischen, noch zum Kochen der Würze nennenswerthe Verwendung gefunden.

Brentano<sup>2)</sup> (Rektor der königl. bayr. Gewerbschule in Fürth) giebt im Nachstehenden eine Calculation für eine Brauerei, welche (als eine der kleinsten) jährlich nur 1000 Scheffel trocknen Malzes (= 2223 Hektoliter) verbraucht. Er zieht daraus den mit den Ergebnissen der Statistik harmonisirenden Schluss, dass nämlich alle kleineren Brauereien nach und nach eingehen müssen, wenn sie sich nicht durch anderweitige Mittel zu helfen wissen.

*Ertragsberechnung* einer Brauerei, in welcher 1000 Scheffel trocknen Malzes verbraucht werden können, was circa 1160 Scheffel eingesprengtes Malz repräsentirt, wie es in Bayern verwendet und aufschlagt wird.

#### A. Anlagekapital.

Grund und Boden, Brauerei, Mälzerei, sammt den nöthigen Kellereien etc. . . . .	53,000 fl. — kr.
Die Mobilien, incl. Pferd, Wagen und sonstiges Inventar für Brauerei, Mälzerei, Keller und Geschäftslocal . . . . .	8,500 fl. — kr.
Die Lager- und Transportgefässe . . . . .	16,500 fl. — kr.
Betriebskapital . . . . .	22,000 fl. — kr.
Summa	100,000 fl. — kr.

#### B. Betriebskosten.

- 1) Zu 1000 Scheffel Malz sind erforderlich 1000 Scheffel Gerste à 12 fl. 24 kr. Durchschnittspreis für erste Qualität . . . . . 12,400 fl. — kr.
- 2) Hopfen; zu 1000 Scheffel braucht man:
  - zu 400 Scheffel Winterbier à 3 Pfd. = 12 Ctr.
  - „ 600 „ Sommerbier à 5 1/2 „ = 33 „
  - ergiebt: 12 Ctr. Hopfen à 118 fl. = 1416 fl.
  - 33 „ „ à 138 fl. = 4554 fl.

5,970 fl. — kr.

Latus 18,370 fl. — kr.

1) Jahresbericht 1863 p. 536; 1864 p. 466.

2) Fürther Gewerbezeit. 1866 No. 13 p. 40 (im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1866 p. 287).

	Transport	18,370 fl. — kr.
3)	Brennmaterial; zum Dörren, Brauen und für das Braupersonal rechnet man an Steinkohle 1 fl. per Scheffel . . . . .	1000 fl.
	Holz zum Anheizen ca. 20 Mäss à 16 fl. . . . .	320 fl.
		1,320 fl. — kr.
4)	Arbeitslöhne; a) Gehalt des Braumeisters, neben freier Wohnung, Holz und Licht . . . . .	800 fl.
	b) 6 Brauknechte, per Mann 30 fl. per Monat = 180 fl., dies 7 Monate lang . . . . .	1260 fl.
	ferner 2 Mann à 30 fl. per Monat, 5 Monate lang im Sommer . . . . .	300 fl.
		2,360 fl. — kr.
5)	Malzaufschlag; auf 1000 Scheffel trockenes Malz à 5 fl. 50 kr. . . . .	5,833 fl. 20 kr.
6)	Malzbrecherlohn, per Scheffel 15 kr. . . . .	250 fl. — kr.
7)	Fassspech rechnet man mit Inbegriff des Pichens der neuen Gefässe per Scheffel 3 Pfd., somit 30 Ctr. per 1000 Scheffel à 24 fl. . . . .	720 fl. — kr.
8)	Beleuchtung; zu 1000 Scheffel 150 Pfd. Oel à 26 kr. = 65 fl. . . . .	
	150 Pfd. Talglicht . . . . . à 24 kr. = 60 fl. . . . .	125 fl. — kr.
9)	Fuhrhlöhne, resp. Unterhaltung von 3 Pferden, incl. Knecht . . . . .	1200 fl.
	Schmied, Wagner, Sattler, Seiler . . . . .	300 fl.
		1,500 fl. — kr.
10)	Gewerbsteuer, per Scheffel 6 kr. . . . .	100 fl. — kr.
11)	Gemeindelasten. Frohngeld, Strassenbeleuchtung etc. etc. . . . .	50 fl. — kr.
12)	Assicuranz für Gebäude und Inventar von ca. 78,000 fl. per Mille . . . . .	156 fl. — kr.
13)	Kapitalzinsen von 78,000 fl. zu 5 Proc. . . . .	3,900 fl. — kr.
14)	Erhaltung der Geräthe, Fasstage, resp. Büttnerarbeit, Aichen der Fässer, Zimmermann, Schreiner etc. etc. per Scheffel 48 kr. . . . .	800 fl. — kr.
15)	Reparaturen an Gebäuden 1 Proc. von 53,000 fl. . . . .	530 fl. — kr.
16)	Abnutzung des Inventars von 25,000 fl., und zwar von Brauereigeräthen 3 Proc. . . . .	
	„ Lagergefässen 4 „ . . . . .	
	„ Transportgefässen 8 „ . . . . .	
	im Durchschnitt 5 Proc. . . . .	1,250 fl. — kr.
17)	Diverse Ausgaben; für Bürsten, Besen, Schaufeln, Spunde und Zapfen, Werg, Schläuche, Wachholderbeeren, Schreibmaterialien etc. per Scheffel 18 kr. . . . .	300 fl. — kr.
18)	Eis für die Lagerkeller und Gährlocal ca. 60 Fuhrren à 5 fl. . . . .	300 fl. — kr.
	Summa	37,864 fl. 20 kr.

## C. Einnahme.

Nach dem Regulativ ist es erlaubt, aus einem Scheffel trockenen Malzes 6 Eimer Sommerbier und 7 Eimer Winterbier zu ziehen. Wir nehmen die Gussführung je um  $\frac{1}{2}$  Eimer höher an, und zwar:

1)	Von 400 Scheffel Winterbier gezogen à $7\frac{1}{2}$ Eimer, zusammen 3000 Eimer à 4 fl. 30 kr., excl. Localaufschlag . . . . .	13,500 fl. — kr.
	Latus	13,500 fl. — kr.



	Transport	13,500 fl. — kr.
2) Von 600 Scheffel Sommerbier gezogen à $6\frac{1}{2}$ Eimer, zusammen 3900 Eimer à 5 fl. 30 kr., excl. Localaufschlag		21,450 fl. — kr.
3) Nebennutzungen: Treber von 1000 Scheffel à 1 fl. 24 kr.		1,400 fl. — kr.
Glattwasser zum Branntweinbrennen per Scheffel 6 kr.		100 fl. — kr.
Abschöpfergerste, 3 kr. per Scheffel		50 fl. — kr.
Malzkeime erhält man 6 Proc.; von 1000 Scheffel ca. 60 Scheffel à 2 fl.		120 fl. — kr.
Hefe vom Lager- und Winterbier, per Scheffel 9 kr.		150 fl. — kr.
	Summa	36,770 fl. — kr.

*Bilanz.*

Ausgabe	37,864 fl. 20 kr.
Einnahme	36,770 fl. — kr.
Verlust	1,094 fl. 20 kr.

D. *Schlussfolgerung.* Rechnerisch nachgewiesener Beweis, dass Brauereien mit kleiner Anlage und schwachem Betrieb unmöglich bestehen können. Der Entgegnung gegenüber, dass sich so viele Brauereien dennoch rentiren, welche ihr Geschäft ganz klein betreiben, dienen hier folgende Bemerkungen: 1) Kleine Brauereien ersparen den Braumeister und dadurch, dass der Principal selbst mitarbeitet oder dessen Familienglieder, werden beträchtliche Ausgaben für Arbeitslöhne gemindert; 2) selten nur werden die Zinsen des eigenen Vermögens des Brauers in Rechnung gebracht; 3) Abschreibung von Procenten für Abnutzung des Inventars etc. findet nicht statt; 4) das Brennmaterial wird häufig durch auf der Brauerei ruhende Waldrechte zu sehr billigem Preis bezogen; 5) nicht selten verzapft der Brauer sein ganzes Bier oder die Hälfte desselben selbst, wodurch er 1 fl. per Eimer mehr erzielt; 6) sehr häufig sind solche Brauereien noch gezwungen,  $\frac{1}{2}$  Eimer Bier mehr pro Scheffel zu fabriciren, kaufen aber doch dabei die billigste Gerste; 7) Brauereien können auf dem Lande ihre Nebennutzungen, als Treber, Glattwasser, Malzkeime etc. höher verwerthen, weil sie Oekonomie besitzen, die sich jedoch in der Stadt wegen zu hoher Arbeitslöhne, theueren Grundbesitzes, schlechter Getreidepreise nicht mehr rentirt; 8) bauen solche Landbrauer einen Theil ihrer Gerste und Hopfen selbst.

Alle diese Vortheile sind nur scheinbar, oft nicht zum reinen Betriebe einer Brauerei zu rechnen; der rationelle Brauer rechnet anders und mit Sachkenntniss. Grosse Brauereien rentiren, wie oben bereits erwähnt, nur aus dem Grunde, weil sich bei praktischer und rationeller Einrichtung Arbeitskräfte, Brennmaterial, überhaupt die verschiedenen Auslagen auf eine grössere Scheffelfzahl vertheilen.

Die Exportbrauereien haben den Vortheil, dass sie Luxusbiere

brauen und höhere Preise dafür erzielen und ferner noch den Malzaufschlag theilweise rückvergütet erhalten.

Würde man, das ist des Verf. auf Zahlen beruhende Ueberzeugung, nach dem Regulativ von 1811 arbeiten, so würde man bei einer Brauerei von 1000 Scheffel jährlichen Malzverbrauch bei den jetzigen Verhältnissen ein Deficit von mehreren Tausend Gulden erhalten. Daher ist es erklärlich, dass trotz der so sehr gesteigerten Bierconsumtion nur die grossen Brauer, die mit bedeutendem Kapital und Maschinen arbeiten, noch bestehen können.

In München z. B. bestanden am Anfange des gegenwärtigen Jahrhunderts 72 selbstständige Brauereien; trotz der fast doppelten Zunahme der Bevölkerung und der Consumtion bestehen dort heute zur Bierfabrikation nur 13 Privatetablissemens<sup>1)</sup>, wozu noch das Hofbräuhaus und das Klosterbräuhaus am Lehel kommen; also in der Metropole des Bierreiches nur 15 Brauereien. Nehmen wir nun, wie schon bemerkt, für kleinere Brauereien an, dass bei einer Brauerei von 1000 Scheffel

- 1) der Braumeister mit 800 fl., ferner an Arbeitsleuten durch das Selbstarbeiten des Besitzers 200 fl. erspart werden, so giebt dies eine Minderausgabe von . . . . . 1000 fl.
- 2) Rechnet der Brauherr von 40,000 fl. Anlagekapital, die ausser dem Betriebskapital sein Vermögen sind, keine Zinsen, so giebt dies . . . . . 2000 fl.
- 3) Schreibt der Brauherr von seinem Inventarium nicht die nöthigen Procente für Abnutzung ab, so entstehen dadurch weniger Ausgabe von . . . . . 1250 fl.

Daher theilweise meist *scheinbarer* Mehrgewinn: 4250 fl.

Nimmt man noch an, was von vielen Seiten geglaubt, aber von den Fachmännern nicht zugegeben wird, dass durch zu hohe Gussführung  $\frac{1}{4}$  Eimer Bier über das bereits schon überschrittene Regulativquantum mehr gebraut wird, so giebt dies bei 1000 Scheffel Winter- und Sommerbier einen Mehrbetrag von

100 Eimer Winterbier	à $4\frac{1}{2}$ fl.	= 450 fl.
150 „ Sommerbier	à $5\frac{1}{2}$ fl.	= 825 fl.
		<hr/> 1275 fl.

1) Der Malzverbrauch dieser 13 Privatbrauereien im Jahre 1865—66 ist aus folgenden Zahlen ersichtlich: Löwenbräu 62,571 Scheffel, Spatenbräu 58,916 Sch., Franziskanerbräu 30,468 Sch., Pschorrbräu 22,134 Sch., Zacherlbräu 14,797 Sch., Hackerbräu 10,254 Sch., Singlspielerbräu 8987 Sch., Augustinerbräu 8463 Sch., Metzgerbräu 4876 Sch., Maderbräu 4540 Sch., Schleibingerbräu 4057 Sch., Sterneckerbräu 2672 Sch., Hirschbräu 1494 Sch. Das königl. Braunbier-Hofbräuhaus verarbeitete 6218 Scheffel und die königl. Weizenbierbrauerei 1311 Scheffel; dagegen die Brauerei der Franziskaner nur 398 Scheffel; — also war der sämmtliche Malzverbrauch Münchens im Jahre 1865—66 249,163 Scheffel.



Es würde sich nun folgendes Resultat scheinbaren Nutzens herausstellen:

Einnahme 36,770 fl. — kr. + 1275 fl. = 38,045 fl. — kr.

Ausgabe 37,864 fl. 20 kr. — 4250 fl. = 33,614 fl. 20 kr.

Sonach wäre die Summe 4430 fl. 40 kr.

Reinertrag, was jedoch thatsächlich nicht der Fall ist und auch nicht der Fall sein kann. Denn äusserst selten hat der Kleinbrauer ein solches Reinvermögen, um alle Zinsausgaben zu ersparen, und wenn er es besitzt, so würden ihm ja, auch ohne allen Betrieb, die vorhin abgestrichenen 2000 fl. als Rente daraus zufließen. Noch weniger aber dürfte die eben angenommene Ersparniss an Arbeitslohn in dieser Höhe zu erzielen sein. Dabei darf auch nicht unerwähnt bleiben, dass ein Fehlsud — und einzelne Sude misslingen zuweilen dem geübtesten Brauer — einen grossen Theil des zu hoffenden Gewinns im Voraus aufzehrt. Daher gelangt man wiederholt zu dem Resultate, das auch durch die bereits erwähnte Erfahrung seine Bestätigung findet, dass bei den jetzigen Verhältnissen sich nur grosse Brauereien halten können, die über ansehnliche Mittel verfügen, mit Maschinen arbeiten und nicht nur für den Localbedarf, sondern auch für den Export fabriciren. Dazu kommt, dass, abgesehen von den Verlusten, denen jedes grössere Geschäft ausgesetzt ist, die Bierbrauerei noch mit einem besonderen Risiko verbunden ist, indem das Produkt selbst noch im Keller dem Verderbniss leicht unterworfen ist. Einem grösseren Wagen sollte aber in der Regel im Fall des Gelingens auch ein grösserer Gewinn in Aussicht stehen.

#### D. Spiritusbereitung.

Alkohol aus Holz. Schon 1854 schlugen Arnould<sup>1)</sup>, Tribouillet<sup>2)</sup> und Melsens<sup>3)</sup> vor, durch Behandlung von Holz mit Schwefelsäure dieses in Zucker überzuführen und aus der zuckerhaltigen Flüssigkeit, nachdem die Schwefelsäure durch Sättigung mit Kalk als Gyps entfernt worden, Spiritus zu gewinnen. Holz, in Form von Sägespänen, ein Abfall, der bislang kaum eine Verwendung gefunden hat, ist billig, aber die Versuche im Grossen haben doch gezeigt, dass zu viel Schwefelsäure gebraucht wird und der Process zu unvollständig gelingt, als dass hierauf sich eine lucrative Alkoholfabrikation

1) Jahresbericht 1855 p. 221.

2) Jahresbericht 1855 p. 221.

3) Jahresbericht 1855 p. 222. (Vergl. ferner Gutachten über die Spiritusfabrikation aus Holz von Pettenkofer, Jahresbericht 1855 p. 222, von Cramer, Jahresbericht 1856 p. 389; von Basset, Jahresbericht 1859 p. 400, und von Baer, Jahresbericht 1859 p. 401.)

gründen liesse. Jetzt hört man, nach Fr. Varrentrapp<sup>1)</sup>, von Genf aus, dass sich dort eine Gesellschaft gebildet habe, welche Holz zu Papierzeug verarbeiten will, indem sie dasselbe in fein zertheiltem Zustande mit Schwefelsäure behandelt, dabei eine grosse Menge Alkohol gewinnt und einen Stoff liefert, welcher dem nur auf mechanischem Weg durch Schleifen bereiteten Holzpapierstoffe weit vorzuziehen sein soll, sich auch leicht vollständig bleichen lässt. Die Idee ist jedenfalls beachtenswerth, denn durch ein theilweises Zerstören der Holzfaser kann dieselbe möglicherweise dem Papierstoffe aus getragenen Lumpen viel ähnlicher werden, als der geschliffene Holzstoff, der immerhin doch nur ein geringes Surrogat bleibt. Es ist auch denkbar, dass, einem solchen Process unterworfen, selbst Sägespäne verwendbar würden, indem die Faserbündel sich lösten, wodurch ein bisher fast werthloses Material zu einer werthvollen Verwendung gelangen würde. Es wird Papier ausgegeben, welches genügende Festigkeit besitzt, sowol bräunliches Packpapier, als ganz weisses Druckpapier, und das lediglich aus solcher Holzfaser bereitet sein soll, die vorher das Material zu einer beträchtlichen Menge Spiritus hergegeben habe. Das Papier greift sich und verhält sich gegen Wasser, als sei es etwa ein Viertel geleimt. Es wäre möglich, dass dies dem Stoffe eigenthümlich ist. Die Inhaber des Patents suchen mit Papierfabriken Contrakte zu schliessen. Ob, wenn man die Resultate genauer kennen lernt, dem Verfahren eine Zukunft zugesprochen werden kann, ist nach den unvollständigen Mittheilungen, die bisher bekannt wurden, nicht vorauszusehen, aber Prüfung verdient es gewiss. Man gewönne Spiritus, der einen Theil oder ganz die Behandlung des Holzes, resp. der Sägespäne, bezahlte und erlangte ein Lumpensurrogat zu billigem Preis, welches vermuthlich weit näher dem Ganzstoffe aus getragenen Lumpen steht, als alle versuchten Ersatzmittel.

Zur continuirlichen Destillation aller Arten Maische empfiehlt Breidenstein<sup>2)</sup> den Brennapparat von Krause in Halberstadt. Es ist ein Säulenapparat von 30 Fuss Höhe, welcher aus zwei Colonnen besteht, von denen die untere die Stelle der Blase und die obere die des Dephlegmators vertritt. Die Einfachheit seiner Einrichtung macht es möglich, durch continuirliche Destillation ganz concentrirter Kartoffel- und Getreide-, sowie auch Melassemaische in kürzester Zeit nach Belieben 83- bis 90procentigen Spiritus

1) Fr. Varrentrapp, Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1865; Braunschweig 1866 p. 73; Dingl. Journal CLXXXI p. 233; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 336; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1150.

2) Landwirthschaftl. Centralbl. 1866 p. 44; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 184.



zu ziehen. Bei der Vermeidung fast aller Hähne und Ventile an dem Apparat ist ein Spiritusverlust unmöglich, und vergleichende Versuche mit den alten Apparaten ergaben in Folge dessen hinsichtlich der Ausbeute durch den neuen  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proc. vom Quart Maischraum Spiritus mehr. Ein Maischreservoir, sowie Vorwärmer sind bei dem Krause'schen Apparat nicht erforderlich, indem die Maische durch die Pumpe fortwährend aus den Gährbottichen durch den Füllstutzen in den Apparat gehoben wird, während die Schlempe, nachdem sie sich nur 38 Minuten in dem Apparat aufgehalten hat, vollständig abgetrieben durch das Ablassrohr continuirlich in ein Montejus abläuft, von wo aus sie nach den Ställen weiter gedrückt werden kann. Bei regelmässigem Betrieb werden auf diese Weise in der Stunde 1000 bis 1200 Liter Maische rein abgetrieben. Da der Apparat nur 1 Meter Durchmesser hat, so reichen zu seiner Aufstellung selbst die beschränktesten Räumlichkeiten aus. Die grössten Vorzüge dieses Apparats sind aber die damit verbundene bedeutende Ersparniss an Brennmaterial und Kühlwasser; bei Anwendung erdiger Braunkohle wurden 30 Proc. erspart und zur Kühlung des die Becken vertretenden Condensators sind in der Stunde nur 1000 Liter Wasser von 8° erforderlich. Die einfache Konstruktion des Apparats lässt so leicht keine Störung des Betriebes zu, und sollte einmal eine Verstopfung desselben eintreten, was der Regulator sogleich anzeigt, so lässt sich das Hinderniss ohne lange Unterbrechung des Betriebes mit Leichtigkeit beseitigen, da jede Section der Colonne mittelst der daran angebrachten hermetischen Verschlüsse schnell und leicht zugänglich ist. Nach beendigter Destillation wird der ganze Apparat einfach durch Hindurchfliessenlassen von kaltem Wasser gereinigt. Der Preis des Apparats ist 2300 bis 2500 Thlr.

Die Deutsche Industriezeitung<sup>1)</sup> beschreibt einen von Gebr. Hampel in Dresden construirten Universal-Einmisch- und Kühlapparat. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem Vormaischbottich mit darin horizontal umlaufender Rührvorrichtung, worüber sich ein, sowol für Malz, als für Kartoffeln bestimmtes Quetschwalzenpaar befindet. Die Rührvorrichtung besteht aus einer Anzahl hohler Stäbe, durch welche Wasser circulirt; diese Vorrichtung hat sich für Brennereizwecke gut bewährt, indem durch die Wasserkühlung, die ausserdem noch von den hohlen Wänden des Bottiches aus erfolgt, der Maische eine ganz bedeutende kalte Oberfläche geboten wird, wodurch die Anlegung eines Kühlschiffes *erspart* und die Dauer der Kühlperiode auf ein Minimum herabgebracht wird. Dabei nimmt der Apparat nicht mehr Raum ein, als der zeitherige Vormaischbottich

1) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 177.

und er kann daher, wo bereits Brennerei besteht, ohne Umbau des betreffenden Locals aufgestellt werden.

Die Deutsche Industriezeitung <sup>1)</sup> bringt beachtenswerthe Angaben über die Unterscheidung des Kartoffelspiritus von Getreidespiritus <sup>2)</sup>. Dass bei der geistigen Gährung ausser dem Alkohol noch Nebenprodukte auftreten, unter welchen besonders die Fuselöle hervorzuheben sind, ist eine bekannte Thatsache, und für die Fabrikation und den Ankauf des Spiritus ist es von Wichtigkeit, die Gegenwart oder Abwesenheit der Fuselöle zu erkennen. Letztere sind, was ihre chemische Natur anbetrifft, Gemenge verschiedener Stoffe, wie Alkohol, flüchtige Säuren, zusammengesetzte Aetherarten und Körper, die manchen ätherischen Oelen gleichen, über deren chemische Natur aber noch nichts Sicheres zu sagen ist. Von diesen Fuselölen hängt der charakteristische Geruch und Geschmack der verschiedenen spirituösen Flüssigkeiten ab; so ist das Fuselöl des Arac, des Rum, des Weinspiritus ein anderes, als das des Kartoffel-, des Korn- und des Rübenspiritus, denn während das der drei erstgenannten Flüssigkeiten ein angenehm riechendes ist, gilt dies nicht von dem Kartoffel und Kornspiritus. Alle alkoholischen Destillate, welche sich durch angenehmen Geruch und Geschmack auszeichnen, welche also ein angenehm riechendes Fuselöl, „Aroma“, enthalten, werden als Getränke benutzt und haben deshalb einen höheren Handelswerth. Nicht so ist es mit dem Spiritus aus Kartoffeln oder Roggen, welcher von dem betäubend wirkenden, unangenehm riechenden Fuselöle befreit sein muss, wenn er zu Liqueuren, zum Verschneiden der Weine, zu *Eau de Cologne* u. s. w. verwendet werden soll. Zur Erkennung von Fuselöl im Spiritus ist man nun fast ausschliesslich auf den Geruch angewiesen und diese Probe gründet sich darauf, dass der Alkohol flüchtiger ist, als das Fuselöl. Das Verfahren, etwas Spiritus in die hohle Hand zu giessen und den Alkohol abdunsten zu lassen, worauf der Geruch des Fuselöls hervortritt, führt zu keinem sicheren Resultate, da der Alkohol oft Fett aus der Haut auflöst, wodurch sich ein eigenthümlicher Geruch zeigt. Zweckmässiger ist es, ein Becherglas mit dem zu prüfenden Spiritus auszuschenken und bis zum Verdunsten des Alkohols stehen zu lassen. Das bleibende Phlegma zeigt dann den Fuselölgeruch an. Folgendes Verfahren führt daher sicher zu einem günstigen Resultate: Man vermischt den Spiritus mit dem gleichen Volumen Aether und setzt ein dem Volumen des Gemisches gleiches Volumen Wasser zu. Der Aether löst das Fuselöl auf und scheidet sich mit diesem ab; lässt man nun den Aether in einem

1) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 288; Polyt. Notizbl. 1866 p. 246.

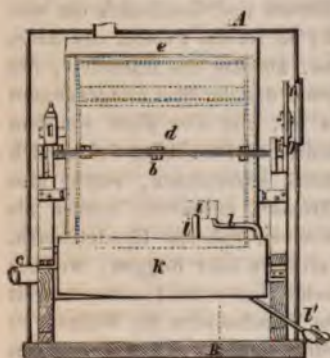
2) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 404.



Porcellanschälchen verdunsten, so bleibt ein Rückstand, der den charakteristischen Geruch des Fuselöls unverkennbar angiebt. Nach diesem Verfahren kann man aus Arac, Rum, Cognac, Getreide- und Kartoffelspiritibus u. s. w. die Fuselöle abscheiden und durch den Geruch derselben die Abstammung eines Spiritus feststellen. Diese Prüfung ist nicht nur sehr genau, sondern auch in wenig Minuten auszuführen. Zu bemerken ist noch, dass der zu einem solchen Versuche dienende Aether rektifizirt sein muss, da gewöhnlicher Aether beim Verdunsten ebenfalls einen riechenden Rückstand hinterlässt.

Cox und Murphy<sup>1)</sup> (in Montreal) haben einen Spiritusmessapparat beschrieben. Dieser Apparat, in Fig. 48 in der

Fig. 48.



Seitenansicht mit Durchschnitt des äussern Gehäuses, in Fig. 49 im Aufriß der Ausgussseite und in Fig. 50 im Durchschnitt nach der Linie AB von Fig. 48 dargestellt, besteht aus einer Anzahl Zellen *a*, hier 4, von verzinnem Kupferblech, die um eine Achse angeordnet und an jedem Ende an eine kreisförmige Metallscheibe befestigt sind, mit denen sie sich um die Achse drehen. Das Ganze ist von einem Mantel *bd* umgeben, dessen beide Hälften mit ihren Flanschen im Niveau der Achse zusammentreffen und hier sorgfältig abge-

Fig. 49.



Fig. 50.



1) Polyt. Centralblatt 1866 p. 1201; Deutsche Industriezeitung 1866 p. 114.

dichtet und verbolzt sind. Die untere Mantelhälfte *b* ist nach dem Ausgussende zu geneigt, so dass der gemessene Spiritus durch die Röhre *c* abfliessen kann. Die obere Mantelhälfte bezweckt, den Spiritusverlust durch Verdunsten und Verspritzen zu verhüten und trägt das Reservoir *e*, aus welchem der aus dem Destillationsapparat zutretende Spiritus allmählig und unter gleichförmigem Druck durch eine Oeffnung im untern Theil in die sich drehenden Zellen gelangt. Ueber der Ausflussöffnung des Reservoirs liegt eine um ein Charnier drehbare Klappe *f* mit Kautschucksitz *g*; eine Feder *h* (Fig. 51) sucht diese Klappe nach der Aussenseite der Zellen zu öffnen und schliesst dieselbe, wenn die Zellen sich vorbeidrehen; sobald die Zellen anhalten, um gefüllt zu werden, öffnet die Feder die Klappe, so dass die Zelle mit Spiritus gefüllt wird; sobald dies geschehen ist, beginnt die Umdrehung der Zellen von Neuem, die Feder kommt sofort mit der Aussenseite der folgenden Zelle in Berührung und schliesst die Klappe etc. Eine kleine Schale *i* an der Innenseite der untern Mantelhälfte (Fig. 48 und 50), die in 2 ungleich grosse Theile, deren eine etwa 3 Mal so gross ist als die andere, getheilt ist, nimmt aus jeder Zelle *a* bei deren Ausguss eine Probe auf, und diese Proben gelangen durch die Röhren *l* nach den zwei Reservoirs *k*, deren je eines etwas geneigt auf jeder Seite des Messapparates liegt; das eine Reservoir, das mit der grössern Abtheilung der Schale *i* in Verbindung ist, steht unter der Controle des Steuerbeamten, das andere unter der des Oberaufsehers; beide werden beim Besuch dieser Beamten durch die Hähne *m'* geleert. *m* ist ein in Führungen spielender, um *n* drehbarer Hebel, dessen kurzer Arm fast rechtwinklig nach innen gebogen ist, durch einen Schlitz des äussern Mantels geht und in eine Spitze endet, gegen die beim Rotiren des Apparates die verstellbaren Schraubchen *o* treffen, deren je eines für jede Zelle vorhanden ist. Am langen Arm des Hebels befindet sich ein Gewicht *p*, das dem in jeder Zelle zu messenden Spiritusquantum entspricht. Auf der Achse des Apparates sitzt ein Doppelsperrrad *q*; das innere Sperrrad ist von Stahl und hat für jede Welle einen Zahn, der in den einen Sperrhaken *r* bei der bestimmten Stellung der Zelle eingreift. Das äussere Sperrrad mit unbestimmter Zahl von Zähnen in entgegengesetzter Richtung wie das innere, ist ebenfalls mit einem Sperrhaken *s* versehen, der an *r* sitzt. Durch den Rückprall der rotirenden Zellen wird der Haken *r* aus dem innern Sperrrade ausgelöst, so dass der Apparat, wenn eine Zelle genügend gefüllt ist, sich weiter drehen kann, während ein zu heftiger Rückprall durch den Haken *s* verhindert wird. An der Vorderseite

Fig. 51.





des Apparates befindet sich ein Registrirapparat, der die Zahl der gefüllten Zellen anzeigt. Der ganze Apparat ist mit einem Gehäuse umgeben, das dem Zählapparate gegenüber ein Glasfenster und den Röhren *ll* gegenüber Thüren hat, deren Schlüssel die Steuerbeamten erhalten. Beim Gebrauch stellt man den Hebel, das Gewicht *p* und die Schrauben *o* so, dass sie dem Gewicht jeder mit Spiritus gefüllten Zelle entsprechen, stellt den Zählapparat auf Null und lässt dann Spiritus aus dem Destillirapparat in das Reservoir *e* etc. laufen. Nach einer gewissen Zeit, etwa 1 Monat, öffnet der Steuerbeamte das für ihn bestimmte Reservoir, bestimmt die durchschnittliche Stärke des darin befindlichen Spiritus mit einem Aräometer und liest die Zahl der gefüllt gewesenen Zellen ab. Ein Oberaufseher kann etwa alle 3 Monate die Angaben dieses Beamten mittelst des zweiten Controlreservoirs prüfen.

Mendelejeff<sup>1)</sup> stellte Versuche an über die Verbindungen des Weingeistes mit Wasser. In der darauf bezüglichen Abhandlung hat der Verf. zunächst das spec. Gewicht des absoluten Alkohols bestimmt. Wir können jedoch hier auf die Art, wie der Verf. einen reinen und besonders absolut wasserfreien Alkohol erhielt, nicht näher eingehen. Als Resultat fand der Verf. das spec. Gewicht des absoluten Alkohols (Wasser von  $4^{\circ} = 1$ ) 0,78945 bei  $20^{\circ}$ , und er zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass der ganz reine Alkohol geruchlos ist, da durch das wiederholte Destilliren über Kalk der Geruch immer schwächer und schwächer wurde. Die kleine Menge des riechenden Stoffes kann aber auf das spec. Gewicht keinen Einfluss geübt haben. Den Siedepunkt dieses absoluten Alkohols fand der Verf. im Mittel dreier sehr übereinstimmender Versuche zu  $78,303^{\circ}$ . Zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten wurde das spec. Gewicht des absoluten Alkohols bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, was zu folgender Interpolationsformel führte:

$$d_t = 0,80625 - 0,0008340 t - 0,00000029 t_2$$

Daraus ergaben sich folgende Werthe:

Spec. Gewicht des absoluten Alkohols			
Bei $0^{\circ}$	0,80625	Bei $20^{\circ}$	0,78945
" $5^{\circ}$	0,80207	" $25^{\circ}$	0,78522
" $10^{\circ}$	0,79788	" $30^{\circ}$	0,78096
" $15^{\circ}$	0,79367		

Setzt man demnach das Volumen des absoluten Alkohols bei  $0^{\circ} = 1$ , so beträgt dasselbe:

Bei $10^{\circ}$	1,01049	Bei $20^{\circ}$	1,02128
" $15^{\circ}$	1,01585	" $30^{\circ}$	1,03238

1) Mendelejeff, Zeitschrift für Chemie 1 p. 237; Chem. Centrall. 1866 p. 224.

Das Maximum der beim Mischen von Alkohol und Wasser eintretenden Contraction findet statt bei dem Gemenge, welches 45,88 Gewichtsprocente absoluten Alkohol enthält. Ein solches Gemenge kann sehr genau durch die Formel  $C_2H_6O + 3H_2O$  ausgedrückt werden, welches 46 Proc. Alkohol verlangt. Schliesslich hat der Verf. die Aenderungen des spec. Gewichtes beim Mischen des Alkohols mit Wasser bestimmt und hat folgende Tafel für das spec. Gewicht eines wässerigen Alkohols aufgestellt:

Gewichtsproc. Alkohol	Spec. Gewicht des wässerigen Alkohols (Wasser von 4° = 1)			
	bei 0°	bei 10°	bei 20°	bei 30°
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	95115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	85215	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80438	79553
100	80625	79788	78945	78096

G. Th. Gerlach<sup>1)</sup> macht Mittheilungen über Aräometer mit gleichgradiger Skala. Gelegentlich eines Vergleiches der allgemeinen Aräometerskalen fand der Verf. folgende Formeln, nach welchen sich die Grade der gleichgradigen Aräometerskalen auf das entsprechende spec. Gewicht reduciren lassen. Dabei bezeichnet  $s$  das spec. Gewicht,  $n$  die Anzahl der Aräometergrade; das Zeichen  $+$  im Nenner des Bruches kommt bei den Flüssigkeiten in Anwendung, welche specifisch leichter sind als Wasser, das Zeichen  $-$  da-

1) G. Th. Gerlach, Monatsschrift des Cölner Gewerbevereins 1866 August p. 193; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 185; Dingl. Journ. CLXXXI p. 358; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 414.



gegen bei den Flüssigkeiten, welche specifisch schwerer sind als Wasser.  
Es ist nun:

für das hundertgradige Aräometer:  $\frac{100}{100 + n} = s$ ;

für das Aräometer nach Beck u. Benteley:  $\frac{100}{100 + 0,5882 \cdot n} = s$ ;

für das Aräometer nach Baumé bei Flüssigkeiten leichter als Wasser:

$$\frac{100}{100 + [0,6855 \cdot (n - 10)]} = s \text{ bei } 10^{\circ} \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 + [0,6834 \cdot (n - 10)]} = s \text{ bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 + [0,6813 \cdot (n - 10)]} = s \text{ bei } 14^{\circ} \text{ R.};$$

für das Aräometer nach Baumé bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser:

$$\frac{100}{100 - (0,6855 \cdot n)} = s \text{ bei } 10^{\circ} \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 - (0,6834 \cdot n)} = s \text{ bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 - (0,6813 \cdot n)} = s \text{ bei } 14^{\circ} \text{ R.};$$

für das holländische Aräometer:

$$\frac{100}{100 + (0,69444 \cdot n)} = s \text{ bei } 10^{\circ} \text{ R.};$$

für das Aräometer nach Cartier bei Flüssigkeiten leichter als Wasser:

für Grade unter 22° Cartier  $\frac{100}{108,226 - [0,7312 \cdot (22 - n)]} = s \text{ bei } 10^{\circ} \text{ R.}$

für Grade über 22° Cartier  $\frac{100}{108,226 + [0,7312 \cdot (n - 22)]} = s \text{ bei } 10^{\circ} \text{ R.}$

In allen diesen Formeln entspricht der Zähler 100 dem absoluten Gewichte der Flüssigkeit, und der Nenner dem bezüglichlichen Volumen der beim Schwimmen des Aräometers verdrängten Flüssigkeit. Diese Formeln lassen sich in eine andere, dem gegenseitigen Vergleiche mehr zugängliche Form überführen, wenn man in Rechnung zieht, in wie viel Grade der ganze Model des Instruments, d. h. derjenige Theil, welcher beim Schwimmen im Wasser sich unter dem Wasserspiegel befindet, bei den verschiedenen Skalen getheilt wurde. Es ist aus der Formel für das Aräometer nach Beck ersichtlich, dass jeder Grad nach Beck gleich ist 0,5882 Grad nach Gay-Lussac's Volumeterskala. 100 Grade der Volumeterskala, oder mit andern Worten: der Model des Instruments wird also gleich sein 170,00 Grade nach Beck, denn  $0,5882 : 1 = 100 : 170$ . — Werden in einem Bruch soviel absolute Gewichtseinheiten zum Zähler genommen, als der Aräometermodel Grade besitzt, so werden die Volumina der verdrängten Flüssigkeiten in directe Beziehung zu den Aräometergraden gebracht. Das spec. Gewicht findet man dann z. B. für das Aräometer nach

Beck nach der Formel:  $\frac{170}{170 + n} = s$

und umgekehrt berechnen sich die Grade aus einem gegebenen spec. Gewicht nach der Formel:

$$\frac{170(1-s)}{s} = n \text{ bei Flüssigkeiten leichter als Wasser,}$$

$$\frac{170(s-1)}{s} = n \text{ bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser.}$$

Berechnet man in derselben Weise die Gradigkeit der Model für die übrigen Aräometerskalen, so findet man für das Aräometer nach Baumé die Gradigkeit

145,88 bei 10° R.

146,33 „ 12° „

146,78 „ 14° „

Hieraus leiten sich folgende Formeln ab für Flüssigkeiten schwerer als Wasser:

$$\frac{145,88}{145,88 - n} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.} \quad \frac{145,88(s-1)}{s} = n$$

$$\frac{146,33}{146,33 - n} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.} \quad \frac{146,33(s-1)}{s} = n$$

$$\frac{146,78}{146,78 - n} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.} \quad \frac{146,78(s-1)}{s} = n$$

und weil bei den Graden für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser der Grad 10 Baumé bei dem spec. Gewicht 1 liegt, so erhält man für die leichteren Flüssigkeiten die Formeln:

$$\frac{145,88}{135,88 + n} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.} \quad \frac{145,88 - 135,88 \cdot s}{s} = n$$

$$\frac{146,33}{136,33 + n} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.} \quad \frac{146,33 - 136,33 \cdot s}{s} = n$$

$$\frac{146,78}{136,78 + n} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.} \quad \frac{146,78 - 136,78 \cdot s}{s} = n$$

Für das Holländische Aräometer findet man die Gradigkeit des Models 144,001; mithin ergeben sich die Formeln

für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser

$$\frac{144}{144 + n} = s \quad \frac{144(1-s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten als Wasser

$$\frac{144}{144 - n} = s \quad \frac{144(s-1)}{s} = n$$

Für das Instrument nach Cartier sind verschiedene Formeln nöthig, je nach der Konstruktion des Instruments. Da 16° Cartier — 15° Baumé, so wird der Model des Aräometers vom spec. Ge-



wicht 1 bei  $10^0$  R. ab, in 136,763 Grad getheilt sein, denn  $16:15 = 145,88:136,763$ . Wie schon früher nachgewiesen, herrscht über die ganze Construction dieses Instruments die grösste Unsicherheit, welche das Ariometer nach Cartier geradezu unbrauchbar macht. Dieses sonderbare Instrument erfreut sich leider immer noch in einigen Ländern nach hergebrachtem Schlendrian der gedankenlosen Anwendung seiner Bewunderer und es spielt im Spiritushandel vielleicht gerade wegen seiner Unsicherheit eine beliebte Rolle. Es leuchtet ein, dass diejenige Ariometerskala die vollkommenste ist, welche sich durch Einfachheit auszeichnet und, auf rationelle Basis gestützt, am übersichtlichsten den Zusammenhang mit dem spec. Gewicht erkennen lässt. Die von Gay-Lussac in Vorschlag gebrachte 100gradige Eintheilung des Ariometermodells entspricht dieser Anforderung vollständig. Für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser gelten die Formeln

$$\frac{100}{100 + n} = s \quad \frac{100(1-s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten

$$\frac{100}{100 - n} = s \quad \frac{100(s-1)}{s} = n.$$

Laut eines kürzlich erschienenen Ministerialerlasses der preussischen Regierung wird ein Ariometer in Vorschlag gebracht, dessen Grade sich nach der Formel  $\frac{400}{400 + n} = s$  in das spec. Gewicht überführen lassen. Der Model des Ariometers wurde also in 400 Th. getheilt. Dass mit der Eintheilung des Models in 400 Grade, statt in 100 oder 1000 Grade, keine Vervollkommnung des Gay-Lussac'schen Instruments herbeigeführt wurde, liegt auf der Hand; es bietet aber trotzdem dieses Berliner Ariometer so unendliche Vortheile gegen die zeither gebräuchlichen empirischen Skalen, dass die allgemeine Benutzung dieses Instruments nur erwünscht sein kann. Der Handel und die Technik bedürfen neben der Skala für spec. Gewicht noch eine in gleiche Grade getheilte Skala, weil bei allen Mischungen die Concentrationsgrade der Lösungen den Ariometergraden nahezu proportional sind. Die Concentrationsgrade würden den Ariometergraden vollständig proportional sein, wenn nicht beim Mischen aller Flüssigkeiten eine grössere oder geringere Volumenveränderung stattfände. Das Verhältniss der spec. Gewichte ist in dieser Beziehung weit weniger übersichtlich und bedarf jedesmal einer mehr oder minder complicirten kleinen Rechnung. Dieses Bedürfniss nach einem Ariometer mit gleichgradiger Skala kann allein die Thatsache erklären, dass das Baumé'sche Instrument bei allen seinen unverkennbaren Mängeln

sich so lange erhalten hat und eine so lebhafte Verbreitung finden konnte.

#### E. Essigbereitung.

In dem englischen Bleiwerke von Walker, Perkers u. Co.<sup>1)</sup> in Chester wird der zur Fabrikation von Bleiweiss erforderliche Essig durch *trockne Destillation des Holzes* dargestellt. Die dabei befolgte einfache und im Ganzen zweckmässige Methode ist von G. Lunge<sup>2)</sup> geschildert worden. Zu der Destillation dienen gusseiserne cylindrische Retorten von 1,6 Mtr. Länge und 1 Mtr. Durchmesser, welche horizontal in einem Ofen eingemauert sind. Die beiden Endflächen (Stirnseiten) der Retorte schneiden mit dem Mauerwerke gerade ab, sind also der Luft ausgesetzt. An der einen Stirnseite befindet sich eine in Angeln gehende Thür zum Einsetzen des Holzes und Herausnehmen der Kohle; sie wird nach dem Einsetzen durch einen einfachen Keilverschluss befestigt und die Fugen mit Lehm verstrichen. Am andern Ende der Retorte ist ein 24 Centimeter weites Ausgangsrohr für die Gase und Dämpfe angebracht, welches sich sofort an das Kühlrohr fortsetzt. Dieses letztere ist ganz gerade, 10—13 Metr. lang und verjüngt sich gegen das Ende hin ein wenig; es liegt in einem viereckigen Wassertroge von der Länge des Rohres und etwa 1,3 Mtr. Breite und Höhe. Das hintere Ende des Kühlrohres mündet in eine grosse Tonne, in welcher sich das Condensirte sammelt, während die permanenten Gase durch ein enges Bleirohr abgeführt werden, welches zu dem Kühltroge zurückgeht und einen Zoll tief in dessen Wasser taucht. Dies reicht hin, um die übelriechendsten Bestandtheile der entweichenden Gase zurückzuhalten und so eine Belästigung der Nachbarschaft zu verhüten, während doch der dadurch verursachte Druck in den Apparaten zu unbedeutend ist, um schädlich zu wirken. Selbstverständlich könnte man denselben Zweck vollständiger und ökonomischer erreichen, wenn man die Gase in die Ofenfeuerung gehen liesse; zur Verhinderung von Explosionen würde es genügen, eine ganz geringe Wasserabspernung, etwa auch mit einem Zoll Druck, einzuschalten. Die Sammeltonnen der verschiedenen Retorten sind an ihrem Boden durch Bleiröhren untereinander und mit dem Saugrohre einer Holzpumpe verbunden, vermittelt welcher man das gesammte Condensat in einen etwas erhöht aufgestellten grossen Holzbottich pumpt, wo sich der Theer von den wässerigen Bestandtheilen beim ruhigen Stehen absondert und abgezogen wird. Die klare wässrige Flüssig-

1) Jahresbericht 1866 p. 268.

2) G. Lunge, *Dingl. Journ.* CLXXX p. 142; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 194.



keit wird ebenfalls abgelassen und darauf mit Kalkhydrat versetzt und längere Zeit im Kochen erhalten. Dabei entweichen, namentlich im Anfang, Aceton, Holzgeist etc., welche man hier in die Luft gehen lässt, obwol man jedenfalls ohne grosse Umstände den rohen Holzgeist auf sammeln könnte. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Breies (von essigsauerm Kalk) angenommen hat und dieser dann in eine Blase geschafft, um mit Schwefelsäure destillirt zu werden. Die Blase selbst ist von starkem Gusseisen, 2 Mtr. im Durchmesser, der Helm von Kupfer, das Kühlrohr von Blei; es ist in Form einer gewöhnlichen Kühlschlange: die Kühltonne ist ein Fass von 450 Liter Inhalt. Die Destillation wird bis zur völligen Trockniss fortgesetzt; das Destillat ist für den Gebrauch zur Bleiweissfabrikation schon hinreichend rein und wird ohne Weiteres verwendet. Es hat freilich einen stark empyreumatischen Geruch, ist aber fast vollkommen farblos und hält sich auch so bei längerer Aufbewahrung. Von den Nebenprodukten fällt die Holzkohle sehr gut aus und ist sehr gesucht; der Theer dagegen ist schwer zu verwerthen.

C. F. Richter<sup>1)</sup> (in Berlin) beschreibt die Darstellung von Essigsäure und von essigsauren Salzen mit Hülfe von Baryt. Zur Darstellung reiner von Brennstoffen völlig freier Essigsäure und essigsaurer Salze aus Holzessig sind verschiedene Methoden empfohlen und versucht worden, ohne aber den gehegten Erwartungen zu entsprechen. Der billigste und einfachste Weg bleibt immer noch die Verkohlung des Empyreuma und es bleibt nur die Aufgabe, diese Verkohlung so zu leiten, dass die Essigsäure nicht mit zerstört wird. Die Darstellung von essigsauerm Kalk und essigsauerm Natron giebt hierbei insofern nicht genügende Resultate, als die Kalkerde eine zu schwache Basis ist, so dass die Essigsäure in dieser Verbindung die zum Verbrennen der brenzlichen Oele und Harze nöthige Hitze ohne theilweise Zersetzung nicht verträgt und sich zum Theil zersetzt, wodurch die Ausbeute an reinem Salz sehr vermindert wird. Aehnlich verhält es sich mit dem essigsauren Natron; obgleich dieses ohne Zersetzung eine höhere Temperatur verträgt, so wird doch die Zersetzung des Empyreumas dadurch ungemein erschwert, dass das essigsaure Natron schmilzt und das aus den zerstörten empyreumatischen Säuren gebildete kohlen saure Natron mit flüssig erhält; dadurch disponirt es dasselbe immer wieder sich zu zersetzen und neue Mengen freiwerdende empyreumatische Säuren zu binden, so dass man die Hitze steigern und längere Zeit rösten muss, wobei eine theilweise Zersetzung von essigsauerm Natron nicht zu vermeiden ist. Zudem lässt die dick-

1) C. F. Richter, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 333; Polyt. Notizbl. 1866 p. 301; Dingl. Journ. CLXXXII p. 174; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1559; Bullet. chim. 1866 Dec. p. 493.

flüssige Schmelze die empyreumatischen Dämpfe schwer entweichen und bilden sich beim steten Umrühren durch Abkühlung starke Krusten, die noch empyreumatische Theile einschliessen und die Arbeit erschweren. Alle diese Uebelstände werden vermieden, wenn die Essigsäure an Baryt gebunden wird (wie übrigens schon Kuhlmann<sup>1)</sup> vorgeschlagen hat. D. Red.). Der Baryt ist eine hinreichend starke Base, so dass in dieser Verbindung die Essigsäure die Röstung gut verträgt; ferner schmilzt der essigsäure Baryt nicht und verhält sich daher der etwa gebildete kohlen saure Baryt gegen die Harzsäure ganz indifferent. Zur Darstellung des essigsäuren Baryt wird feingemahlener Witherit so lange in Holzessig eingetragen, als noch Aufbrausen stattfindet und die noch etwas säuerliche Lösung mit Schwefelbarium oder Aetzbaryt neutralisirt. Nachdem sich die Flüssigkeit durch Absetzen vollständig geklärt, wird sie in einer flachen Pfanne eingedampft, die sich bildenden flüssigen Metalle werden herausgedrückt und auf eine seitlich von der Pfanne befindliche geneigte Fläche zum Abtropfen aufgeschüttet. Zum Rösten der abgetropften Krystalle dient eine gusseiserne, 12 Centimeter tiefe, 0,3 bis 0,4 Metr. im Quadrat grosse Pfanne, die so eingemauert ist, dass ihr Boden ziemlich gleichmässig heiss wird, ohne jedoch rothglühend zu werden. In ihr werden die Krystalle ca. 6 Centimeter hoch ausgebreitet und unter beständigem Umrühren, wobei hauptsächlich darauf zu achten, dass Nichts am Boden sich festsetze, so lange erhitzt, als noch empyreumatische Dämpfe entweichen und bis eine Probe im Wasser eine farblose Lösung giebt. Die Krystalle zerfallen beim Rösten in ein ziemlich gleichmässiges Pulver, welches, so bald der eben angeführte Moment erreicht ist, herausgenommen und in einer andern Pfanne unter Umrühren abgekühlt wird, indem sonst die vom zerstörten Empyreuma herrührenden höchst fein zertheilten Kohlentheilchen, leicht pyrophorisch wirken und so ein nachträgliches Verbrennen herbeiführen. Um ein zu grosses Verstäuben beim Rösten zu verhüten, ist ein Zusatz von 2 Proc. essigsäurem Natron zur Schmelze sehr zweckmässig, indem dasselbe schmilzt und den essigsäuren Baryt feucht erhält, und man kann deshalb, wie oben angeführt, die Lösung statt mit Schwefelbarium oder Aetzbaryt sogleich mit kohlen saurem Natron neutralisiren. Die geröstete Masse wird schliesslich mit Wasser ausgelaugt und beim Eindampfen weisses essigsäures Barytsalz erhalten, aus dem sich sowol reine Essigsäure wie andere essigsäure Salze leicht darstellen lassen.

C. Saintpierre<sup>2)</sup> sucht die Conservation des Essigs

1) Jahresbericht 1858 p. 429.

2) C. Saintpierre, *Bullet. de la société chim.* 1866 I p. 314; *Monit. scientif.* 1866 No. 220 p. 187.



durch Wärme zu bewirken. Ein sonst guter Essig, der aber nach 2—3 Tagen abstand und sich trübte (in Folge von in ihm enthaltenen Keimen), wurde 20 Minuten lang bis zum Sieden erhitzt und dann filtrirt. Der Essig blieb nun mehrere Monate unverändert.

Th. Anderson<sup>1)</sup> fand in dem rohen Holzessig Propion- und Buttersäure.

A. C. Oudemans<sup>2)</sup> bestimmte das specifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser. Wir geben aus dieser Arbeit, zu deren Ausführung die grösste Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt verwendet wurde, nur die Dichten der Mischungen bei 12 und bei 16° C., im Uebrigen auf die (der Redaktion des Jahresberichtes gütigst übersandte) Brochüre selbst verweisend:

bei 12° C.

Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.
0	0,9995	+16	26	1,0378	13	52	1,0655	8	78	1,0778	0
1	1,0011	15	27	1,0391	13	53	1,0663	8	79	1,0778	0
2	1,0026	15	28	1,0404	13	54	1,0671	7	80	1,0778	0
3	1,0042	15	29	1,0417	12	55	1,0678	7	81	1,0777	1
4	1,0057	16	30	1,0429	12	56	1,0685	7	82	1,0776	1
5	1,0073	16	31	1,0441	12	57	1,0692	6	83	1,0775	1
6	1,0089	16	32	1,0454	12	58	1,0698	7	84	1,0773	2
7	1,0105	16	33	1,0466	11	59	1,0705	6	85	1,0770	3
8	1,0120	16	34	1,0477	11	60	1,0711	6	86	1,0767	3
9	1,0136	15	35	1,0489	11	61	1,0717	6	87	1,0763	4
10	1,0151	15	36	1,0500	11	62	1,0723	6	88	1,0758	5
11	1,0166	15	37	1,0511	11	63	1,0729	5	89	1,0752	6
12	1,0181	15	38	1,0522	11	64	1,0734	5	90	1,0745	7
13	1,0196	14	39	1,0533	10	65	1,0739	5	91	1,0737	8
14	1,0210	15	40	1,0543	10	66	1,0744	5	92	1,0728	9
15	1,0225	15	41	1,0553	10	67	1,0749	4	93	1,0718	10
16	1,0240	14	42	1,0564	10	68	1,0753	4	94	1,0706	12
17	1,0254	14	43	1,0574	9	69	1,0757	4	95	1,0692	14
18	1,0268	15	44	1,0583	10	70	1,0761	4			
19	1,0283	14	45	1,0593	9	71	1,0765	3			
20	1,0297	14	46	1,0602	10	72	1,0768	3			
21	1,0311	14	47	1,0612	9	73	1,0771	2			
22	1,0325	13	48	1,0621	8	74	1,0773	2			
23	1,0338	14	49	1,0629	9	75	1,0775	2			
24	1,0352	13	50	1,0638	9	76	1,0777	1			
25	1,0365	13	51	1,0647	8	77	1,0778	0			

1) Th. Anderson, Chemie. News 1866 No. 365 p. 257; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 242.

2) A. C. Oudemans, Das spec. Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser. Bonn 1866, Max Cohen & Sohn.

bei 16° C.

	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.
0	0,9990		26	1,0358	12	52	1,0623	8	78	1,0738	
1	1,0005	+15	27	1,0370	12	53	1,0631	7	79	1,0738	0
2	1,0020	15	28	1,0382	12	54	1,0638	7	80	1,0738	0
3	1,0035	15	29	1,0394	12	55	1,0645	7	81	1,0737	1
4	1,0050	15	30	1,0406	12	56	1,0652	7	82	1,0736	1
5	1,0065	15	31	1,0418	12	57	1,0658	6	83	1,0734	2
6	1,0080	15	32	1,0430	12	58	1,0664	6	84	1,0732	2
7	1,0095	15	33	1,0442	12	59	1,0670	6	85	1,0729	3
8	1,0110	15	34	1,0453	11	60	1,0676	6	86	1,0726	3
9	1,0124	14	35	1,0464	11	61	1,0682	6	87	1,0721	5
0	1,0139	15	36	1,0475	11	62	1,0687	5	88	1,0716	5
1	1,0153	14	37	1,0485	10	63	1,0693	6	89	1,0710	6
2	1,0168	15	38	1,0496	11	64	1,0698	5	90	1,0702	8
3	1,0182	14	39	1,0506	10	65	1,0703	5	91	1,0694	8
4	1,0196	14	40	1,0516	10	66	1,0708	5	92	1,0685	9
5	1,0210	14	41	1,0526	10	67	1,0712	4	93	1,0675	10
6	1,0224	14	42	1,0536	10	68	1,0717	5	94	1,0663	12
7	1,0239	15	43	1,0545	9	69	1,0721	4	95	1,0649	14
8	1,0253	14	44	1,0555	10	70	1,0724	3	96	1,0633	16
9	1,0266	13	45	1,0564	9	71	1,0727	3	97	1,0614	19
0	1,0280	14	46	1,0573	9	72	1,0730	3	98	1,0593	21
1	1,0293	13	47	1,0582	9	73	1,0733	3	99	1,0569	24
2	1,0306	13	48	1,0590	8	74	1,0735	2	100	1,0542	27
3	1,0319	13	49	1,0599	9	75	1,0736	1			
4	1,0332	13	50	1,0607	8	76	1,0737	1			
5	1,0345	13	51	1,0615	8	77	1,0738	0			

## Fleisch und Conserviren desselben.

Um Fleisch zu conserviren, wird es nach dem Verfahren von Redwood<sup>1)</sup> (in London) eine kurze Zeit in geschmolzenes, vollständig geruch- und geschmackloses Paraffin eingetaucht. Die dünne Paraffinschicht, welche das Fleisch dadurch erhält, erhärtet sofort und kann durch wiederholtes Eintauchen beliebig verstärkt werden. Zur Vorbereitung von so präparirtem Fleisch legt man es nur in heisses Wasser, wobei die Paraffinschicht sich ablöst und vom Wasser, auf dessen Oberfläche sie aufsteigt, getrennt, von Neuem verwendet werden kann.

Shaler<sup>2)</sup> will Fleisch in trockenem Kohlensäuregas bei 0°

1) Chemical News 1866 No. 354 p. 132; Kurhess. Gewerbebl. 1866 p. 898; Polyt. Centralbl. 1866 p. 768; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 158. Auch Hofmann — Polyt. Notizbl. 1866 p. 110 — empfiehlt die Fleischconservirung mit Paraffin.)

2) Shaler, Bullet. de la société chim. 1866 I p. 239.

Wagner, Jahresber. XII.



conserviren. (Nach Barreswil verdiene Kohlenoxydgas vor der Kohlensäure den Vorzug.)

Zur Ermittlung des Verlustes an Nahrungstoffen, welchen das Fleisch durch Einlegen in Essig erleidet, bewahrte A. Vogel<sup>1)</sup> ein Stück compacten rohen Rindfleisches unter Luftabschluss 5 Tage lang in gewöhnlichem Fruchtesig von 3,5 Proc. Essigsäuregehalt auf, worauf letzterer nahezu die Hälfte seines Essigsäuregehaltes verloren, dagegen um das Sechsfache an festen Bestandtheilen zugenommen hatte. Der durch Abrauchen des Essigs erhaltene Rückstand war braun, sehr hygroskopisch, von angenehmem Fleischbrüheruch und enthielt 4 Mal soviel Stickstoff als der Rückstand des frischen, nicht mit Fleisch in Berührung gewesenem Essigs. Um den Uebelstand des Auslaugens des Fleisches durch Einlegen in Essig zu vermeiden, ist der passende Vorschlag gemacht worden, die Essigsäure nicht als Flüssigkeit, wie sie im gewöhnlichen Essig enthalten ist, sondern gasförmig durch Vermittelung der concentrirten Essigsäure auf das Fleisch wirken zu lassen. Ein directer Versuch, bei dem Fleisch 6 Centimeter über einer Schicht concentrirter Essigsäure in einem verschlossenen Gefäss 5 Tage lang aufgehängt worden war, ergab eine Verminderung der Essigsäure um 3 Proc. in dem Gehalte an Essigsäurehydrat. Dieselbe Essigsäure hätte somit wiederholt zu diesem Versuche dienen können, um so mehr als die Durchdringung des Fleisches mit Essigdämpfen eine vollkommene war. Eine Auslaugung des Fleisches kann hier selbstverständlich nicht eintreten, das Fleisch behält somit bei dieser Behandlungsmethode seinen vollen Nahrungswerth. Wie durch Einlegen in Essig, so wird das Fleisch, auch wenn es den Essigdämpfen ausgesetzt wird, sehr mürbe.

v. Liebig<sup>2)</sup> legt in einem Schreiben an den Herausgeber der Londoner medicinischen Zeitschrift „The Lancet“ seine Ansichten über den Werth des Fleischextraktes als Nahrungsmittel dar, und stellt in Kürze die Ergebnisse seiner Untersuchungen<sup>3)</sup> des Fleisches, soweit sie das Fleischextrakt betreffen, zusammen. Das Fleisch enthält zweierlei Gruppen von Stoffen. Die *erste Gruppe* wird von den sogenannten Eiweisskörpern und den leimgebenden Geweben gebildet, und von diesen haben Fibrin und Albumin einen hohen Nährwerth, jedoch nur in Verbindung mit Kreatin, Kreatinin, Sarkin, welche ausschliesslich im Fleische vorkommen, ausserdem aus organischen nicht krystallisbaren Stoffen und aus Salzen (phosphorsaures Kali und Chlorkalium).

1) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1866 p. 273; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1295; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 366.

2) v. Liebig, Chemic. News 1866 No. 368 p. 289; Buchner's Repert. XV p. 62; Chem. Centralbl. 1866 p. 462.

3) Jahresbericht 1864 p. 489; 1865 p. 546.

Diese Bestandtheile der zweiten Gruppe heissen „Extraktivstoffe des Fleisches“; ihnen verdankt die Fleischbrühe ihren Geschmack und ihre Wirksamkeit. Das Fleischextrakt ist nun in der That nichts Anderes, als feste Fleischbrühe, d. h. Fleischbrühe, deren Wasser durch Abdampfen entfernt wurde. Ausser den genannten Stoffen führt das Fleisch Fett mit sich. In dem Fleischextrakte ist nun aber weder Fibrin noch Albumin, ebensowenig Leim und Fett enthalten. Die dem Fleischextrakte fehlenden Eiweisskörper aber können ersetzt werden durch Eiweisskörper von identischer Zusammensetzung aus dem Pflanzenreiche, deren Preis um Vieles niedriger ist. Für die Extraktivstoffe des Fleisches aber (abgesehen von den Salzen) giebt es keinen Ersatz. Entzieht man sie dem Fleische und verbindet sie mit Eiweisskörpern vegetabilischen Ursprunges, so erhält man den vollen Nährwerth des Fleisches. Diesen Extraktivstoffen verdankt also das Fleischextrakt seinen Werth als Nahrungsmittel für die Bevölkerung Europas, vorausgesetzt, dass es in grossen Mengen und mit geringen Kosten in Ländern erzeugt werden kann, in denen das Fleisch keinen Werth hat.

V. Kletzinsky<sup>1)</sup> ist der Ansicht, dass die Liebig'sche Suppe<sup>2)</sup> ersetzt werden könne durch Auflösen von 1 Loth Zucker und 10 Gran Kalibicarbonat in 1 Seidel Milch.

Vavasseur<sup>3)</sup> giebt eine eingehende Schilderung des in Uruguay üblichen Verfahrens der Conservation von Rindfleisch (Bereitung des *Tasajo*)<sup>4)</sup>; Letheby<sup>5)</sup> beschreibt die äusseren Kennzeichen des Fleisches von gesundem und von krankem Schlachtvieh.

Pienkowski<sup>6)</sup> (in Gent) untersuchte 54 Salze auf ihre Eigenschaft, die Fäulniss organischer Substanzen zu verhindern, indem er 54 Stück rohes Rindfleisch von je 50 Grm. Gewicht in Versuchsgefässen, mit je 10 Grm. eines der verschiedenen Salze bestreut, in einen tiefen Keller von fast constanter Temperatur (10—12°C.) und etwas feuchter Atmosphäre brachte. Gar keine antiseptischen Wirkungen zeigten: Kali- und Natronalaun, schwefelsaure Thonerde, phosphorsaures Natron, salpetersaures Ammoniak, salpetersaurer Strontian und -Baryt, chloresaures Kali, schwefelsaures Natron, -Kali, -Magnesia und -Ammoniak, essigsaures Manganoxydul

1) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie 1865 p. 33; daraus im Polyt. Notizbl. 1866 p. 157.

2) Jahresbericht 1865 p. 546.

3) Vavasseur, Compt. rend. LXII p. 884; Monit. scientif. 1866 p. 414; Dingl. Journal CLXXXII p. 408.

4) Jahresbericht 1864 p. 482.

5) Letheby, Chemical News XIII p. 48; Dingl. Journ. CLXXXI p. 482.

6) Pienkowski, Deutsche Industriezeit, 1866 p. 45.



und arsenige Säure, Chlorbarium, oxalsaures Ammoniak und -Natron, schwefligsaures Natron (war alt und vielleicht zersetzt) und unterschwefligsaures Natron. Einige Salze wirkten etwas antiseptisch, nämlich Chlorkalium, salpetersaures Kali und -Natron, phosphorsaures Ammoniak, salpetersaurer Kalk, phosphorsaures Kali, kohlenensaures Natron und -Kali, chromsaures Kali und Weinsteinsäure, arsensaures Natron; das damit imprägnirte Fleisch verbreitet nicht mehr den charakteristischen Geruch faulender organischer Substanzen, aber verschiedene andere, mehr oder weniger unangenehme Gerüche und bedeckt sich theils mit Moder, theils mit Infusorien, theils mit Infusorien und Mykodermen. Wirklich antiseptisch sind folgende 24 Salze, da das damit imprägnirte Fleisch nach einem Monat keine Veränderung erlitten hatte, noch Infusorien oder Mykodermen zeigte: essigsaures Natron, -Kali, -Ammoniak, -Bleioxyd, essigsaurer Baryt und -Kalk, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlorzinn, salpetersaures Anilin, Phenylsäure, Essigsäure, Chlorkupfer, schwefelsaures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid, doppelt chromsaures Kali, Chlormangan, Chlorzink, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefligsaures Kali und salpetersaures Bleioxyd. Doch sind nicht alle diese Salze gleich wirksam; nach weiteren 5 Monaten zeigten mehrere Stücke Fleisch schon eine angehende Zersetzung und waren mit Infusorien und Mykodermen bedeckt, doch nur an der Oberfläche, im Innern aber gut erhalten. Nach 6 Monaten zeigten sich ganz unverändert die mit folgenden Salzen imprägnirten Fleischstücke: essigsaures Ammoniak, essigsaurer Baryt, Chlornatrium, Chlorkupfer, Chlorquecksilber, schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Anilin, Carbonsäure, Essigsäure und doppelt chromsaures Kali. Die antiseptischen Eigenschaften der ersten 3 Substanzen sind sehr bemerkenswerth, weil dieselben das natürliche Aussehen des Fleisches nicht merklich verändern. Der Verf. bemerkt noch, dass das mit essigsaurem Natron imprägnirte Fleisch sehr leicht trockne, einen angenehmen Geruch behalte und leichter zu wässern sei, als das mit Chlornatrium behandelte.

### Milch und Käse.

A. Vogel<sup>1)</sup> stellt Versuche an über den Fettgehalt der frischen und abgerahmten Milch. Bei der wiederholten Untersuchung käuflicher abgerahmter Milchsorten zeigte der Fettgehalt, auf welchen sich vorzüglich die quantitativen Bestimmungen erstreckten,

1) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1866 No. 1; Hess. Gewerbebl. 1866 No. 44 p. 345; Polyt. Centrbl. 1866 p. 414.

ehr grosse Verschiedenheiten; so ergab z. B. die eine Sorte 1,10 Proc. Fett, eine andere Sorte 2,01 Fett etc. Diese Beobachtungen waren Veranlassung, den Einfluss des mechanischen Abrahmens auf den Fettgehalt der Milch einer nähern Prüfung zu unterziehen. Der Verf. theilt im Folgenden die Resultate einer grösseren, in dieser Hinsicht angestellten Versuchsreihe auszugsweise mit. Die Fettbestimmung geschah durchgehends nach der bekannten optischen Milchprobe, da diese Methode nicht nur, wie man weiss, am schnellsten und einfachsten auszuführen ist, sondern auch unter Anwendung einer an dem Apparate in neuerer Zeit angebrachten kleinen Veränderung sehr genaue Resultate liefert. Die zum Zufließen der Milch bestimmte Pipette ist nämlich nur nach halben Cubikcentimetern ursprünglich eingetheilt; der Verf. bedient sich aber nur einer in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilten Pipette, wodurch selbstverständlich eine weit grössere Genauigkeit erzielt werden kann. Es folgen nun einige der hierher gehörenden Versuche.

*α)* Die mit einer frischen unmittelbar von der Kuh bezogenen Milch vorgenommene optische Untersuchung ergab, dass von dieser Milch 5,3 Cubikcentimeter nothwendig waren, um 105 Cubikcentimeter Wasser undurchsichtig zu machen. Dies entspricht nach der *Seidel'schen* Formel 4,60 Proc. Fett. Die Milch wurde hierauf in einem flachen Gefässe im Keller aufgestellt und nach 6 Stunden der Rahm mit einem Federbarte möglichst vollständig entfernt. Die optische Untersuchung ergab nun 23,8 Cubikcentimeter, d. i. 1,20 Proc. Fett. Der Fettgehalt war somit in 6 Stunden von 4,6 auf 1,2 Proc. gebracht, also um das 3,8fache vermindert worden. *β)* Frische Milch (am Morgen gemolken) ergab mittels der optischen Untersuchung 4,3 Cubikcentimeter, d. i. 5,5 Proc., nach 12 Stunden Stehen 25,8 Cubikcentimeter, d. i. 1,12 Proc. Fett. *γ)* Frische Milch zeigte bei der optischen Untersuchung 4,2 Cubikcentimeter, d. i. 5,76 Proc. Fett, nach 24 Stunden Stehen 29,8 Cubikcentimeter, d. i. 1 Proc. Fett. Eine weitere Ausdehnung dieser Versuchsreihe über 24 Stunden hinaus war wegen des eintretenden Sauerwerdens und theilweisen Gerinnens der Milch nicht wohl ausführbar. Aus dem hier Mitgetheilten ergibt sich, dass die Fettabnahme durch Stehen und Abrahmen der Milch innerhalb 6,12 und 24 Stunden in dem Verhältniss von 100:128:143 stattfindet; in 24 Stunden scheint der Fettgehalt auf sein Minimum reducirt zu sein, indem eine von ihrem Fettgehalte möglichst vollständig auf mechanische Weise befreite Milch immer noch 1 Proc. Fett, welches nicht als Rahm aufgeworfen wird, enthält. Endlich sind noch Versuche angestellt worden, um das quantitative Verhältniss des abgenommenen Rahmens zur abgerahmten Milch, sowie deren relative Fettgehalte festzustellen. *δ)* Von einer frischen Milch, welche nach



der optischen Untersuchung 5,83 Proc. Fett enthielt, wurden 500 Cubikcentimeter während 24 Stunden im Keller aufgestellt; die nach dieser Zeit durch Blasen auf die gewöhnliche Weise entfernte Rahmmenge betrug 118 Cubikcentimeter. Sie enthielt 15,26, die abgerahmte Milch 1,08 Proc. Fett. Da nun die frische Milch nach obigen Daten aus 282 Cubikcentimeter abgerahmter Milch und 118 Cubikcentimeter mechanisch abgenommener Sahne zusammengesetzt ist, so treffen auf die in der Milch enthaltene Rahmmenge 4,7 Theile Fett. Es enthält demnach die abgerahmte Milch 1,08 Proc. Fett, der entsprechende Rahm 4,71 Proc. Fett, die frische Milch daher 5,79 Proc. Dieser Fettgehalt weicht von der durch die optische Untersuchung erhaltenen Zahl 5,83 nur um 0,04 Proc. ab, woraus der Genauigkeitsgrad dieser Methode sich beurtheilen lässt.

Williamson<sup>1)</sup> sucht die Milch dadurch zu conserviren, dass er sie unter einem Drucke von  $11\frac{1}{2}$  Atmosphären erhitzt. Dadurch würden alle Keime thierischen und pflanzlichen Lebens zerstört.

### *Literatur.*

- 1) Fr. Goppelsroeder, Beitrag zur Prüfung der Kuhmilch. Mit besonderer Berücksichtigung der Milchpolizei. Basel 1866. Schweighauserische Buchdruckerei.
- 2) J. Feser, Werth der bestehenden Milchproben. München 1866.
- 3) Morière, De l'industrie fromagère dans le département du Calvados. 2 édition. Caen 1866. Leblanc-Hardel.

### **Fette Oele.**

Der berühmte Process Deiss contra Deprat<sup>2)</sup> ist in ein neues Stadium getreten<sup>3)</sup>. Deiss hat nämlich gegen das ihn verurtheilende Erkenntniss des Tribunals in Toulon Beschwerde erhoben und Gutachten von Barral und Dumas beigebracht, die durchaus zu seinen Gunsten sprechen (in Dumas' Gutachten ist die Mangelhaftigkeit der französischen Patentgesetze hervorgehoben). Trotzdem hat der kaiserliche Appellhof in Aix das frühere Urtheil bestätigt und somit den in Rede stehenden Industriezweig, der bereits in Frankreich monopolisirt war, freigegeben.

1) Williamson, Les Mondes 1866 (2) I p. 46; Bulet. de la société chim. 1866 Août p. 176.

2) Jahresbericht 1865 p. 559.

3) Monit. scientif. 1866 p. 329.

Die Oelgewinnung mittelst Schwefelkohlenstoff, wie sie in der chemischen Fabrik von C. O. Heyl in Moabit bei Berlin betrieben wird, ist durch die Redaktion der Annalen für die Landwirthschaft in Preussen<sup>1)</sup> eingehend geschildert worden. Wir geben davon einen Auszug. In Moabit werden täglich 50 Ctr. Oel fabricirt, und zwar von solcher Qualität und Reinheit, wie dieselbe zum Schmieren der Maschinen am geeignetsten ist, während die Rückstände, in der Zusammensetzung ähnlich den Rapskuchen, ein ausgezeichnetes Viehfutter abgeben. Da diese Rückstände in gemahlenem und daher mehr oder weniger fein gepulvertem Zustande hergestellt werden, so können sie zwar nur in Säcken etc. befördert werden, bieten jedoch für die Consumtion den Vortheil, nicht (wie die Rapskuchen) erst zerkleinert werden zu müssen, sondern wegen ihrer feinen Zertheilung, gemischt mit Schlempe oder Wasser, sofort verfüttert werden zu können. Mit 300 Fuss Wasserfront an der Spree belegen, wird das Heyl'sche Grundstück auf der entgegengesetzten Seite von der Moabit-Charlottenburger Chaussee berührt und bietet Raum genug, um diese Fabrikation in grossartigster Weise auszudehnen. Die zu Schiffe anlangende Oelsaat (Raps, Rübsen, Dotter, Senf, Leinsamen etc.) wandert in das Magazin, von welchem eine Schraube die täglich zur Verarbeitung bestimmte Menge nach dem Fabrikgebäude treibt. Hier heben Elevatoren die Oelsaat auf ein Reinigungs- und Schüttelwerk, von welchem dieselbe ganz rein in ein Quetschwerk fällt, welches sie durch verschiedene Bewegung der Quetschwalzen mehr zerreisst als zerquetscht. Die so zerkleinerte Oelsaat wird auf einem 16 Zoll im Durchmesser haltenden Hopperboy von Eisenblech durch Wärme von unten getrocknet und fällt in acht grosse eiserne Bottiche (Laveurs), welche auf je zwei Zapfen drehbar sind. Nachdem diese Bottiche mit Deckeln fest verschlossen sind, wird von einem höher stehenden Reservoir aus in dieselben Schwefelkohlenstoff gelassen, von welchem zu dem Betriebe 150 Ctr. (= 7500 Kilogr.) täglich erforderlich sind und ein täglicher Abgang von nur 60 Pfd. oder 0,4 Proc. stattfindet. Am untern Ende der Bottiche läuft die sich bildende Auflösung von Oel in Schwefelkohlenstoff aus und wird an Farbe immer heller, bis endlich der Schwefelkohlenstoff ganz rein heraus fliesst. Dies zeigt den Moment der erreichbaren und nahezu vollständigen Entölung der Oelsaat an, weshalb denn auch sogleich der weitere Zufluss von Schwefelkohlenstoff abgesperrt und die extrahirte Saat durch eingelassenen Wasserdampf bis auf jede Spur von Schwefelkohlenstoff befreit wird.

1) Annal. für die Landwirthschaft in den preuss. Staaten 1866 No. 14; Dingl. Journal CLXXXI p. 237; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1001; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 255; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 174.



Von den Bottichen werden sodann die Deckel abgenommen, damit die entölte Masse durch Umkehren der Bottiche heraus gestürzt und durch Elevatoren wieder gehoben werden kann, wodurch sie auf drei durch Dampf geheizte Hopperboys hinter einander gelangt, um auf denselben die Feuchtigkeit gänzlich zu verlieren, sodann aber gemahlen und so ein trocknes Futter zu werden, welches bei 5,3 Proc. Stickstoffgehalt für 2 Thlr. 3 Sgr. à Centner verkauft wird. Das aus den eisernen Bottichen (*Laveurs*) ausgeflossene Gemisch von Oel und Schwefelkohlenstoff wird mit Wasserdampf gereinigt und zwei Mal destillirt, dann in drei grossen Kühlbassins (durch Schlangen) gekühlt und rectificirt, so dass derselbe Schwefelkohlenstoff, zu neuen Diensten fähig, in eben und demselben Reservoir wieder anlangt, aus dem er geflossen. Das Pfund Schwefelkohlenstoff ist im Handel zu 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Sgr. zu bekommen und wird von der Moabiter Fabrik, resp. einer damit zusammenhängenden anderen Fabrik noch etwas billiger für den eignen Bedarf hergestellt. Das gewonnene Oel wird entfärbt als Brennöl verkauft, es kann aber auch durch einen chemischen Process daraus Maschinenöl dargestellt werden, welches den grossen Vorzug besitzt, sehr flüssig zu sein und zu bleiben; auch wird Maschinenöl fabricirt, welches erst bei  $-14^{\circ}$  zu gerinnen anfängt, sich also vorzugsweise zum Schmieren der Eisenbahnwagenaxen und Maschinen eignet. Vier grosse schmiedeeiserne Bassins à 240 Kubikfuss (= 60 Kubikmeter) Inhalt dienen zur Ansammlung grosser Mengen von Oel zur prompten Ausführung aller eingehenden bedeutenden Bestellungen. Eine Dampfmaschine von 12 Pferdestärken und zwei Kessel geben bei 2 Atmosphären Druck zu allen diesen Operationen, Transporten etc. die Kraft und den Dampf her, und wie sehr die ganze Anlage durchdacht und vereinfacht ist, geht wol zumeist daraus hervor, dass die Fabrikation von 50 Ctr. Oel die Arbeitskraft von nur sechs Menschen in Anspruch nimmt, und dass in den bei diesem Verfahren gewonnenen Rückständen die genauesten Analysen (z. B. von Birner in Regenwalde, Karsten in Kiel) nie mehr als 2 Proc. Oel und 7 Proc. Wasser gefunden haben, während das gewöhnliche Pressverfahren immer noch gegen 9 Proc. Oel und 15 Proc. Wasser zurücklässt.

Es ist vielfach darüber gestritten worden, ob Oelkuchen oder Rapsmehl ein vortheilhafteres Viehfutter seien. Allgemein kann diese Frage nicht definitiv behandelt werden, da es sich in jedem Falle darum handeln wird, welchen Futterzweck man verfolgt. Hat man junges Vieh, das noch nicht ausgewachsen ist, so erscheint es, wie auch die von Stengel in Tharand ausgeführten Versuche beweisen, vortheilhaft, das Vieh mit Rapsmehl zu füttern, weil für das Wachsthum weniger Fett als ein stickstoff- und phosphorsäurereiches Futter erforderlich ist. Auch beim Milchvieh soll nach der Erfahrung von Laab-

wirthen das Rapsmehl sehr vortheilhaft wirken. Will man dagegen älteres, ausgewachsenes Vieh mästen, so erscheint ein grösserer Gehalt des Futters an Fett durchaus erforderlich. Diese Verhältnisse erklären denn auch, unseres Erachtens, die scheinbaren Widersprüche, welche von verschiedenen Versuchsanstestern bei der Fütterung mit Rapsmehl und Oelkuchen sich ergeben haben. Gegenüber dem mehrfach (z. B. von Dullö) ausgesprochenen Bedenken, dass das Rapsmehl von schlechtbereitetem Schwefelkohlenstoff einen Rückstand von Schwefel enthalten könnte, hat eine Untersuchung Eichhorn's mit einer Probe des gebrauchten Schwefelkohlenstoffes und des damit gewonnenen Heyl'schen Rapsmehles ergeben, dass, obwol der Schwefelkohlenstoff 0,043 Schwefel aufgelöst, also im Ueberschuss enthielt, das Rapsmehl vollkommen schwefelfrei war. Der Oelgehalt betrug 2,74 Proc. Man darf mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass das aus diesen Rückständen gewonnene Futtermehl sich länger als Oelkuchen wird conserviren lassen, indem diese bei dem höhern Procentsatze an Wasser durch dessen Verbindung mit Oel leicht ranzig werden.

Auch E. F. Richter<sup>1)</sup> (in Berlin) theilt seine Erfahrungen über den genannten Gegenstand mit. Wir geben seine Mittheilungen *in extenso*, welche die vorstehenden von Heyl zum Theil zu ergänzen geeignet sind. Nachdem es zunächst Deiss gelungen war, die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffes im Grossen und zu einem billigen Preis durchzuführen, lenkte sich die Aufmerksamkeit der Industriellen sofort auf diesen Körper. Seine bereits bekannten Eigenschaften, als grosse und vollständige Flüchtigkeit, Unlöslichkeit im Wasser, hohes specif. Gewicht, so dass er unter einer Wasserschicht aufbewahrt werden kann, schneller, in jedem Verhältnisse stattfindende, Löslichkeit für Oele, Fette, Harze und dergl., liessen denselben für technische Verwendung ganz geeignet erscheinen und zumal war die Gewinnung fetter Oele aus den betreffenden Saamen, für die man sich von der Anwendung des Schwefelkohlenstoffes grosse Vortheile versprach. Die Oelpressen, so gut dieselben jetzt auch construiert werden, entsprechen noch nicht allen Anforderungen. Es bleibt nicht allein eine bedeutende Menge Oel in den Oelkuchen, sondern es werden auch viele Schleimtheile mit ausgepresst, die das Oel verunreinigen und deren Futterwerth verloren geht. Zudem erfordert das Pressverfahren viele Handarbeit, die nicht durch Maschinenkraft ersetzt werden kann. Zur Beseitigung dieser Uebelstände glaubte man im Schwefelkohlenstoff

1) E. F. Richter, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbeleisses in Preussen 1865 5. u. 6. Liefg. p. 146—148; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 272; Polyt. Notizbl. 1866 p. 301.



das geeignete Mittel gefunden zu haben. Der Erfolg rechtfertigte jedoch nur zum Theil die gehegten Erwartungen. Das im Saamen enthaltene Oel wurde zwar schnell, leicht und fast vollständig gewonnen, aber die vollständige Entfernung des Schwefelkohlenstoffes aus den Rückständen und theilweise auch aus dem Oele stiess auf vielfache Schwierigkeiten. Die Entfernung des Schwefelkohlenwasserstoffes aus der entölten Saat geschah durch Wasserdampf. Bei der Unzweckmässigkeit der angewendeten Apparate erforderte diese Operation eine lange Zeit, in einigen Etablissements oft 24—36 Stunden, was einen Fabrikbetrieb an und für sich schon unmöglich machte. Durch die zu lange Einwirkung des Dampfes zersetzten sich aber auch die in den Rückständen enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen, Proteinstoffe, welche den hauptsächlichen Nahrungsstoff repräsentiren. Dieselben nahmen eine schwarze Färbung und fast brenzlichen Geruch an und wurden in Folge dessen von den Thieren weniger gern gefressen, oft ganz verschmäht. Ein fernerer Uebelstand war die Qualität des verwendeten Schwefelkohlenstoffes. Der meiste im Handel vorkommende Schwefelkohlenstoff enthält Schwefelwasserstoff und diese Verunreinigung wirkt nachtheilig auf die Gesundheit der Arbeiter, während reiner Schwefelkohlenstoff viel weniger schädlich ist. In einigen Etablissements war Schwefelkohlenstoff angewendet worden, welcher Selenwasserstoff enthielt, und traten in Folge dessen Augenentzündungen bei den Arbeitern ein. Die Rentabilität dieser Fabriken wurde in Folge der erwähnten Uebelstände trotz der Mehrausbeute an Oel sehr in Frage gestellt und sie gingen deshalb in kurzer Zeit wieder ein. So scheiterte auch diese Industrie, wie so viele neuere Industrien, daran, dass ihr eine durchgearbeitete und praktisch bewährte Fabrikationsmethode fehlte. Besondere Schwierigkeiten bot gerade die Lösung dieser Frage, sowol wegen der Kostspieligkeit der Versuche, da kleine Laboratoriumsarbeiten dabei am wenigsten maassgebend sind, als auch insofern, als dieser Theil der organischen Chemie noch wenig bearbeitet war. Seit mehreren Jahren hat sich nun der Verf. anhaltend mit dieser Frage beschäftigt und ist es schliesslich gelungen, eine Methode festzustellen, die sich auch in drei von ihm eingerichteten Fabriken zu Stargard, Moabit und Riesa bewährt. Es werden in genannten Fabriken 3 resp. 6 Wispel Saat in 12 Stunden verarbeitet. Die Oelkuchen, welche beim Pressverfahren gewonnen werden, zeigen bei 2maligem Pressen noch einen Oelgehalt von  $9\frac{1}{2}$ — $10\frac{1}{2}$  Proc. und giebt der Wispel, = 1800 Pfd. Saat, 11 Ctr. Oelkuchen, mit einem Oelgehalt von ca. 100 Pfd. Durch das Extraktionsverfahren werden vom Wispel Saat 950 Pfd. Rapsmehl mit  $2\frac{1}{2}$ —3 Proc. =  $28\frac{1}{2}$  Pfd. Oelgehalt erhalten, folglich mindestens 70 Pfd. Oel mehr gewonnen. Das Oel wird bei der Extraktion vollständig schleimfrei gewonnen und zeigt an

der Oelwaage 1 Proc. mehr Fettgehalt, indem die Palmitinverbindungen, die als festere Fette beim Pressen in den Oelkuchen verbleiben, hierbei gleichzeitig mit ausgezogen werden. In Folge der Schleimlosigkeit verbrennt das extrahirte Oel vollständig, mit weisserer Flamme und um 4 Proc. sparsamer. Nach photometrischen Bestimmungen lieferte unter sonst gleichen Verhältnissen das

$$\begin{array}{l} \text{extrahirte Oel} = 13 \\ \text{gepresste „} = 12 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Normalkerzen.} \end{array} \right.$$

Obgleich das Oel bei der Extraktion als Brennöl schon hinreichend rein gewonnen wird, so muss es doch um den Ansprüchen des Publikums an Farbe zu genügen, noch raffinirt werden, und beträgt der Verlust dabei ca.  $\frac{3}{4}$  Proc. Die Entfernung des Schwefelkohlenstoffes aus der extrahirten Saat geschieht, ohne die geringste Spur zu hinterlassen, in entsprechend construirten Apparaten so schnell, dass die oben angeführte Zersetzung der Proteinstoffe nicht eintreten kann, dieselben vielmehr naturfrisch erhalten bleiben. Die damit angestellten Analysen gaben im Vergleich zu Oelkuchen:

<i>entöltes Rapsmehl.</i>		<i>Oelkuchen.</i>
Wasser . . . . .	7,26 Proc.	15,0 Proc.
Stickstoffhaltige Substanzen . . . . .	33,12 (Stickst. 5,3)	28,0 (Stickst. 4,18)
Stickstofffreie Nährstoffe . . . . .	33,56	24,3
Oel . . . . .	2,02	9,5
Holzfasern . . . . .	12,84	15,8
Aschenbestand . . . . .	8,20	7,4
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Der geringe Gehalt an Oel und Wasser in den Rückständen beim Extraktionsverfahren gestattet, dieselben lange Zeit unzersetzt aufzubewahren, während die Presskuchen leicht ranzig werden und schimmeln. Beim Verfüttern dieser Rückstände hat sich herausgestellt, dass das Vieh dieselben gern frisst und dass die Produktion an Milch und Fleisch vorzüglich ist; ferner, dass dieselben in jeder Menge verwendet werden können, ohne dass, wie bei den Oelkuchen, Diarrhoe und Appetitlosigkeit eintritt und ohne dass die gewonnene Milch und Butter einen Rapsgeschmack annehmen. Sie sind zu dem Preise der Oelkuchen verwerthet worden und ist die Zahl der Abnehmer stets im Steigen. Dem Pressverfahren gegenüber gewährt die Extraktion viele Vortheile, indem zunächst die grössere Oelausbeute in einer Operation erreicht wird, wodurch nicht nur bedeutende Arbeitskräfte erspart, sondern auch durch grössere Reinlichkeit der Arbeit Verluste vermieden werden.

Grüneberg<sup>1)</sup> sagt über die Oelextraktionsmethode mittelst

<sup>1)</sup> Deutsche Industriezeit. 1866 p. 167; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 175.



Schwefelkohlenstoff, dass in Deutschland seines Wissens nur Otto Heyl in Berlin reüssirt, während Andere, wie Kurz in Cöln und Seiffert in Braunschweig mit der Fabrikation nicht durchgedrungen wären. Die Schwierigkeit läge in der Befreiung der Rückstände vom Schwefelkohlenstoff, den das Leinmehl ausserordentlich fest zurückhalte. Rührapparate geben kein Resultat; durch Wasserdämpfe werden die Samenrückstände schleimig, so dass die Landwirthe dieselben nicht kaufen; durch warme Luft werden zu grosse Verluste veranlasst. Lüders bemerkte dazu, dass die Fabrik von J. G. Hofmann in Breslau sehr gut, aber nach Angabe von Kayser noch sehr kostspielig arbeite. Die Fabrik von Gottschaldt in Grimma, Sachsen, (von Heyl in Berlin eingerichtet) solle sehr gut arbeiten und seien deren Leinkuchen in Leipzig sehr gesucht.

Auch H. Vohl<sup>1)</sup> spricht sich in einer Abhandlung über Gewinnung der fetten Oele aus Pflanzensamen durch Extraction aus. Er sagt, diese Extraction von Oelen mittelst Schwefelkohlenstoff habe auch in Cöln begonnen, sei nach kurzer Zeit aber als nicht nutzbringend wieder eingestellt worden und beschränke sich jetzt lediglich auf das Ausziehen der gebrauchten Putzwolle und Abfälle aus den Stearinfabriken und Talgschmelzereien mit Schwefelkohlenstoff. Als Mängel, mit welcher die Extraction der Samen mittelst Schwefelkohlenstoff behaftet ist, bezeichnet der Verf. folgende: 1) Während der Extraction muss der Schwefelkohlenstoff vor einer Zersetzung geschützt werden, bei der Schwefelwasserstoff entwickelt und Schwefel abgeschieden wird und deren Ursachen so gut wie unbekannt sind; der abgeschiedene Schwefel bleibt in dem Oele zurück und ertheilt ihm einen unangenehmen Geruch und widerlichen Geschmack. 2) Der Schwefelkohlenstoff extrahirt auch einen harzähnlichen klebrigen Körper aus dem Samen, der an der Luft ein schnelles Verharzen, resp. Ranzigwerden des Oeles bedingt. 3) Der Samenrückstand hat einen höchst unangenehmen Geruch, der seine Benutzung als Viehfutter beeinträchtigt. — Da demnach die Extraction der Oelsamen mittelst Schwefelkohlenstoffs nicht für alle Fälle technisch anwendbar ist, so suchte der Verf. nach einem andern, vollständig zweckentsprechenden Lösungsmittel und fand ein solches in dem Canadol, einem sehr flüchtigen und leichten, aus dem Canadischen und Pennsylvanischen Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoff, von 0,650—0,700 spec. Gew. bei  $+12^{\circ}\text{C}$ , das bei  $60^{\circ}\text{C}$  siedet, sich vollkommen verflüchtigt, vollkommen neutral und von angenehmem ätherischen Geruch ist; es muss vollständig frei von Schwefel sein<sup>2)</sup>. Es zeichnet

1) H. Vohl, Dingl. Journal CLXXXII p. 319; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 494.

2) Jahresbericht 1863 p. 696.

sich vor ähnlichen Kohlenwasserstoffen dadurch aus, dass es die unveränderten Fette und fetten Oele leicht und in grosser Menge, an der Luft eingetrocknete oder verharzte Oele, Harze und Gummiharze, sowie Amygdalin und das in allen Samen der Brassicaarten enthaltene sogenannte Sinapin dagegen wenig oder gar nicht löst. Während nach der gewöhnlichen Methode, durch Schlagen, aus Sommerraps 30 Proc., aus Winterrübsen 33 Proc., aus Kohlraps 39 Proc. helles, klares Oel erhalten werden, wurden aus diesen mit Canadol resp. 36—40 Proc., 39—42 Proc. und 45—50 Proc. helles, klares Oel gewonnen. Aus den im Handel vorkommenden Oelsamenkuchen wurden damit 6—7 Proc. fette Oele ausgezogen. Die durch Extraction mit Canadol gewonnenen Oele haben eine schöne goldgelbe Farbe, sind fast geruch- und geschmacklos, erstarren erst bei  $-8^{\circ}$  C. und sind nur sehr wenig dem Ranzigwerden unterworfen; sie können ohne weitere Reinigung als Speiseöl benutzt werden. Wird das mit den fetten Oelen beladene Canadol mit gut getrockneter Blut- oder Knochenkohle behandelt, filtrirt und abdestillirt, so werden die fetten Oele fast farblos erhalten und können dann dem besten Baumöle an die Seite gestellt werden. — Bei dem technischen Betriebe werden die zu extrahirenden Samen in Mühlen geknirscht, welche in 12 Stunden 60—70 Zolltr. verarbeiten; die Extractionsapparate fassen 150—200 Zollpfd. und die Extraction ist in  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden beendet. Die Separationsapparate zur Trennung des Canadols von den fetten Oelen werden mit Dampf geheizt und das Oel schliesslich durch Abblasen von den letzten Spuren des Lösungsmittels befreit.

Zur Gewinnung von Oelen etc. aus Pflanzen liess sich H. Hirzel<sup>1)</sup> (in Leipzig) in verschiedenen Staaten die Anwendung von Petroleumbenzin patentiren. In dem Jahrbuche der Erfindungen sagt der Verf. jetzt, dass dieses Extractionsverfahren das Stadium der Versuche noch nicht überschritten habe, in der Art der Ausführung der Schwefelkohlenstoffextraction gleiche, aber den Vorzug gewähre, dass man es mit einem nur schwach und nicht unangenehm riechenden, weniger gefährlichen und explosiven Material zu thun habe. Das Petroleumbenzin habe jedoch in neuerer Zeit so manche Verwendung, namentlich auch als Leuchtstoff gefunden, dass sein Preis bedeutend höher ist als der des Schwefelkohlenstoffs und würden die unvermeidlichen Verluste an dem Extractionsmaterial jedenfalls den Produktionspreis des Oeles etwas erhöhen.

F. E. Richter<sup>2)</sup> macht Mittheilungen über das Raffiniren

1) Hirzel u. Gretsche, Jahrbuch der Erfindungen 1867 II p. 277.

2) F. E. Richter, Jacobsen's Repertor. 1866 I p. 22; Hessisches Gewerbebl. 1866 p. 383; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 455; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 166; Polyt. Notizbl. 1866 p. 364.



des Rüböls. Bei dem allgemein üblichen Verfahren, das durch Pressen erhaltene Rüböl mittelst Schwefelsäure zu entfärben, zeigt das Oel nach dem Zusatz der Säure sofort eine intensiv blaugrüne Färbung, die erst nach längerem Umrühren unter Zutritt der Luft verschwindet, indem sich dann schwarze Flocken ausscheiden, die zuerst in dem entfärbten Oel schwimmen und sich schliesslich zu Boden setzen. Die Wirkung der Schwefelsäure erstreckt sich hierbei nicht nur auf die in dem Oele enthaltenen Schleimtheile, sondern es wird auch schwefelhaltiges ätherisches Oel von der Schwefelsäure aufgenommen und findet sich letzteres ebenfalls, wenn nicht zerstört, so doch wesentlich verändert und wahrscheinlich mit der Schwefelsäure chemisch verbunden in dem Bodensatz. Bei dem mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Rüböl, welches völlig schleimfrei ist, aber das ätherische Oel nebst etwas Harz enthält, bewirkt Schwefelsäure ganz dieselben Erscheinungen wie beim Raffiniren des gepressten Oels: der Säurezusatz färbt das Oel blaugrün, es trübt sich bei Luftzutritt und Umrühren und endlich scheiden sich Flocken, die erst eine graue, später eine schwarze Farbe annehmen und sich zu Boden setzen. Wenn man diesen schwarzen Niederschlag mit Wasser behandelt, so zersetzt er sich und scheidet sich dabei ein ätherisches Oel ab, welches, unähnlich dem ursprünglich im Rüböl vorhandenen, nunmehr einen krautähnlichen Geruch besitzt. Beim Raffiniren des Rüböls hat man nun die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, durch gehöriges Absetzenlassen und vorsichtiges Abziehen des Oels nichts von dem schwarzen Bodensatz in das Oel gelangen zu lassen. Ein Oel, welches sich nicht gehörig von letzterem geklärt, scheidet sich nach dem Waschen schwer, das von der Schwefelsäure aufs Neue getrennte ätherische Oel mischt sich wieder mit dem Oele, ertheilt letzterem Krautgeruch und gelbliche Farbe und macht, dass der Docht beim Brennen des Oels kohlt und hart wird. Beim gepressten Oele scheiden sich die Flocken schneller ab, indem sie durch den im Oel enthaltenen Schleim, der ebenfalls zu Boden sinkt, beschwert und mitgerissen werden. Die durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Theile betragen beim gepressten Oel 3 Proc., beim extrahirten nur  $\frac{1}{3}$  Proc. Beim Entfärben des Rüböls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Salzsäure wird das ätherische Oel in anderer Weise verändert, es geht nicht in den Bodensatz über und nimmt einen dem Fischthran täuschend ähnlichen Geruch an, der sich dem ganzen Rüböl mittheilt. Es wird sogar ein so behandeltes Oel in betrügerischer Absicht neuerdings als Thran verkauft. Versucht man Rüböl mit *Chlorzink* <sup>1)</sup> zu raffiniren, so nimmt das ätherische Oel des ersteren zwar keinen besonderen Geruch an, das Rüböl klärt sich

1) Jahresbericht 1855 p. 395.

aber nach dem Waschen schlecht, erhält eine bräunliche Färbung und macht den Docht beim Brennen hart. — Die Reinigung des Rüßöls, in oben angegebener Weise mit Schwefelsäure ausgeführt, bleibt, wie der Verf. glaubt, die beste.

Die Handels- und Gewerbekammer für Sachsen<sup>1)</sup> verhandelte die Frage über die Conditionsfähigkeit des Rüßöls in Bezug auf Fettgehalt. Der als Sachverständiger bestellte Gutsbesitzer Bienert (aus Plauen) hat den Fettgehalt der verschiedensten im Handel vorkommenden Oele geprüft und zugleich ermittelt, dass i Berlin, Breslau und Hamburg rohes Rüßöl usanzmässig mit  $37\frac{1}{4}^0$  Fettgehalt nach Fischer's Waage, in Leipzig mit  $37^0$ , in Frankfurt a. M. mit  $37\frac{1}{2}^0$  berechnet werde. Im Anschluss an die für Dresden ungleich wichtigeren norddeutschen Märkte beantragte die Commission: „Zur Vermeidung von Weitläufigkeiten und Streitigkeiten beim Oelhandel empfiehlt die Handels- und Gewerbekammer zu Dresden die Einführung der Usanz, im Handel rohes Rüßöl mit  $37\frac{1}{4}^0$  Fettgehalt nach Fischer's Waage zu berechnen.“ Nach eröffneter Debatte erkannte man allgemein die Feststellung des Gehaltes als nothwendig an, doch während ein Sprecher es für bedenklich hielt, dass die Kammer eine feste Normirung ausspreche, empfehlen Andere zugleich mit dem Wunsche, dass von Seiten der Staatsregierung die Fischer'sche Waage als für den Oelhandel gesetzliches Maass anerkannt werde, die Einführung dieser Feststellung als Usanz.

J. Nicklès<sup>2)</sup> giebt Beiträge zur Erkennung der Reinheit des Mandelöls. Das in neuerer Zeit aus Südfrankreich in den Handel kommende Aprikosenöl gleicht dem Süssmandelöle und dient zur Verfälschung des letzteren. Der Verf. hat eine Reaktion aufgefunden durch welche beide von einander geschieden und getrennt werden können. Das Aprikosenöl giebt nämlich mit pulverförmig gelöschtem Kalk eine Emulsion, welche selbst in der Kälte nach und nach eine salbenartige Consistenz annimmt, während Mandelöl keine Emulsion giebt, sondern bei ruhigem Stehen von dem Kalkpulver sich wieder abscheidet. Eine Mischung beider Oele braucht man daher nur mit Kalkpulver zu versetzen und kann dann nach einiger Zeit das Mandelöl abfiltriren. Eine solche Trennung ist freilich vom ökonomischen Standpunkt aus von geringem Nutzen, da die fetten Oele durch Behandlung mit Kalkhydrat zum Ranzigwerden disponirt werden. Die salbenartige Substanz schmilzt im Wasserbade zu einer klaren, in

1) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 117.

2) J. Nicklès, *Bullet. de la société industrielle de Mulhouse* XXXVI p. 88; *Monit. scientif.* 1866 p. 399; *Dingl. Journ.* CLXXX p. 392; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 1063; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 557; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 232; *Bullet. chim.* 1866 II p. 89.



der Kälte erstarrenden Flüssigkeit; durch Warmfiltriren lässt sie sich daher von überschüssigem Kalkhydrat trennen. In diesem Zustande ist sie in Schwefelkohlenstoff löslich, namentlich wenn sie mit anderen fetten Oelen, in denen sie sich in der Wärme vertheilt, gemischt ist. Durch Mineralsäuren lässt sich das Aprikosenöl vom Kalk wieder trennen, hat aber seine Eigenschaft, mit Kalkhydrat eine Emulsion zu geben, verloren. Eine andere Methode, Mandelöl von Aprikosenöl zu unterscheiden, ist folgende: Man bringt einen Tropfen des Oels auf Messingblech, dieses wird von jedem der beiden Oele nach wenig Stunden grün gefärbt; war aber das zu prüfende Oel vorher mit Kalkhydrat behandelt, so zeigt sich ein Unterschied. Aprikosenöl färbt nämlich auch dann noch nach 18—24 Stunden grün; Mandelöl selbst nach Tagen und Wochen nicht. Auch andere Oele (Hanföl, Mohnöl, Erdnussöl, Wallnussöl und Leinöl) geben mit Kalkhydrat mehr oder weniger von jener salbenartigen Masse; Baumwollensamenöl nur sehr wenig, Olivenöl und Rüböl dagegen verhalten sich wie Mandelöl. Ricinusöl bildet mit Kalkhydrat ein sehr dickes Collodium, ebenso das Harzöl, welches allerdings nicht zu den fetten Körpern gehört.

Ed. Münch<sup>1)</sup> benutzt zur Bestimmung der Oelmengen in Pflanzenstoffen<sup>2)</sup> folgendes (von W. Reuling) angegebene Verfahren. In einer 36 Centim. langen und 18 Millimeter weiten, unten zugeblasenen Röhre werden 5 Grm. der zu untersuchenden Substanz mit 25 Grm. Aether gelinde erwärmt, zugestopft und 6 bis 8 Stunden unter öfterem Umschütteln ausgezogen. Der verdunstete Aether wird wieder ersetzt, 10 Grm. der Lösung werden abgewogen und im Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird als Oel in Rechnung gebracht und die gefundene Menge auf 25 Grm. des angewendeten Aethers berechnet. Der Oelgehalt betrug in folgenden Substanzen:

Süsse Mandeln . .	55,4 Proc.
Bittere „ . .	52,0 „
Sem. papav. alb. .	49,4 „
„ lini . .	29,6 „
„ crotonis . .	43,4 „
„ ricini . .	46,0 „
„ gossypii . .	18,4 „
Haselnüssen . .	59,4 „

1) Ed. Münch, Jahrbuch für Pharm. XXV p. 8; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 249; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 191.

2) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 452 u. 454.

### Technologie des Wassers<sup>1)</sup>.

*α) Anwendung des Wassers.* Zur Analyse des zu gewerblichen und zu Haushaltungszwecken dienenden Wassers sind im Laufe des Jahres 1866 wichtige Beiträge geliefert worden, so von W. A. Miller<sup>2)</sup> (auf die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpetersäure und der organischen Substanzen sich beziehend), W. Heintz<sup>3)</sup> und J. Löwe<sup>4)</sup>. Letzterer beschäftigte sich insbesondere mit der Abscheidung und Isolirung organischer Substanzen aus dem Brunnen- und Trinkwasser<sup>5)</sup>.

**Kesselstein.** Fr. Varrentrapp<sup>6)</sup> hat eine ausführliche Abhandlung über Kesselsteinbildung und Beseitigung publicirt, aus welcher wir einen ausführlichen Auszug geben. Da die Bildung von Kesselstein in den Dampfkesseln häufig Veranlassung sowol zu plötzlicher Zerstörung derselben giebt, als auch im Allgemeinen sehr nachtheilig auf ihre Haltbarkeit einwirkt, ausserdem einen grösseren Brennstoffverbrauch verursacht, indem der Kesselstein die Uebertragung der Wärme auf das Wasser erschwert und daher zwingt, alle paar Monate den Kessel einige Tage ausser Betrieb zu setzen und mit viel Mühe zu reinigen, so ist es selbstverständlich, dass jedermann nach Mitteln sucht, diesen lästigen Feind des Dampfbetriebes zu beseitigen. Die vorgeschlagenen Mittel sind sehr mannigfaltiger Art. Bei richtiger Anwendung sind mehrere von gutem, wenn auch kein einziges von vollständigem Erfolg. Es lohnt wol, immer wieder sich vorzuführen, in welchen Fällen und bis zu welchem Grade man erwarten darf, ein Resultat zu erzielen und dabei eingedenk zu bleiben, dass das beste Verfahren, schlecht angewandt, ohne Nutzen bleiben muss. Aber ein gutes Verfahren kann nur ein solches genannt werden, welches so leicht auszuführen ist, dass man von einem ordentlichen Heizer dessen erfolgreiche Ausführung erwarten darf, wenn er eine verständliche Anleitung dazu erhält.

Eine grosse Anzahl von Vorschlägen ist ohne genügende Rück-

1) Bezüglich der Eintheilung dieses Abschnittes siehe Jahresbericht 1865 p. 563.

2) W. A. Miller, Journ. of the chem. Society (2) III p. 117; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 459.

3) W. Heintz, Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 11.

4) J. Löwe, Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 23—33.

5) Sehr zu empfehlen ist folgende, soeben erschienene Brochüre: W. Kubel, Anleitung zur Untersuchung von Wasser, welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken oder als Trinkwasser benutzt werden soll. Zum Gebrauche für Techniker, Fabrikanten, Pharmaceuten, Chemiker und Aerzte. Braunschweig 1866, Fr. Vieweg u. Sohn.

6) Fr. Varrentrapp, Mittheil. für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig, Jahrgang 1865. Braunschweig 1866 p. 27—45.

Wagner, Jahresber. XII.



sicht auf die praktischen Verhältnisse gemacht und nur unter ganz ausnahmsweisen Bedingungen ausführbar; zu kostspielig erscheinen manche Mittel auf den ersten Anblick demjenigen, der nicht berechnet, wie viel länger sein Kessel ohne Reparatur gebraucht werden könnte, wieviel Zeit und Geld für die Reinigung alljährlich verwandt werden muss, wieviel Gefahr droht, welche man nicht vorhersieht. Andere Vorschläge, die bei oberflächlicher Betrachtung mindestens unschädlich scheinen, bergen Nachtheile, die zur Nichtanwendung zu rathen zwingen. Dass ein Mittel nicht in allen Fällen gleich günstig wirken kann, versteht sich von selbst, da das Wasser, welches man benutzen muss, sowohl der Menge als der Natur der Stoffe nach, woraus sich der Kesselstein bei ihrer Verdampfung bildet, sehr verschieden ist. Nicht selten wird trübes Wasser, also solches, welches unlösliche Theile im feinvertheilten Zustande aufgeschwämmt enthält, zur Speisung der Dampfkessel benutzt. Die Menge der Substanz, welche dadurch in viele Kessel gebracht und dann als Kesselstein mit grosser Mühe entfernt werden muss, ist weit grösser als man häufig glaubt. In solchen Fällen lässt sich bisweilen ein grosser Erfolg erzielen, wenn man ein Bassin anlegt, welches man jeden Abend bei Schluss der Arbeit mit Wasser anfüllt und das so gross sein muss, dass es mehr Wasser fasst, als der Kessel in einer Tagesarbeit verdampft. Rechnet man pro Stunde und Pferdekraft 75 Pfd. zu verdampfendes Wasser, fünfzehn Stunden Arbeitszeit und eine 12 Pferde starke Maschine, so müsste man  $(1\frac{1}{4} \text{ Kubikfuss} \times 15 \cdot 12) = 225 \text{ Kubikfuss}$  Inhalt des Reservoirs mindestens also ein 7 Fuss breites, 7 Fuss langes, 5 Fuss hohes Reservoir bauen. Sehr zu empfehlen ist, dem Saugrohr am unteren Ende eine nach oben gerichtete Oeffnung zu geben, am besten, wenn ein solches Saugrohr selbst mit dem Wasserspiegel sinkt. Dies ist am leichtesten so zu bewerkstelligen, dass man das unten in das Reservoir eintretende Saugrohr kurz abschneidet, ein einen Fuss langes Ende Kautschukrohr darüber zieht, welches an seinem anderen Ende mit einem geraden Rohre verbunden ist, das an seiner Mündung ganz kurz rechtwinklig umgebogen ist. An dieses Rohr wird mit einigen Kettengliedern eine hohle Kugel von Kupferblech gehängt, welche als Schwimmer dient und die Oeffnung des rechtwinklig gebogenen Rohres stets einige Zoll unter dem Spiegel des Wassers im Reservoir schwimmend erhält. Ist das Reservoir gefüllt, so saugt die Pumpe durch das Rohr dicht unter der Oberfläche; ist das Wasser zum grössten Theil verbraucht, so liegt das Rohr zwar zuletzt in dem Schlamm; aber das Wasser strömt von oben ein und rührt daher denselben nicht auf, wenn man für seine Wegnahme sorgt, ehe die Schicht so dick geworden ist, dass die Rohrmündung eintaucht. Von der überraschenden Wirkung des Abziehens einer klaren Flüssigkeit über

einen schlammigen Absatz durch Röhren, deren Oeffnung nach oben gerichtet ist, im Vergleich zu solchen, in welche das Wasser von unten eintritt, kann man sich leicht überzeugen. Wenn man ein Saugrohr mit nach unten gerichteter Oeffnung selbst 2 Fuss über dem abgesetzten Schlamm endigen lässt, so wird derselbe bald in geringer Menge mit angesogen und sogar feiner Sand folgt dem rasch in die Röhre eintretenden Wasser. Hat man aber das Ende des Rohres kurz Uförmig umgebogen oder in ein weiteres, nur einige Zoll langes, befestigt, welches unten mit einem Boden verschlossen, nach oben offen ist, so kann man dies in den feinsten Thonschlamm bis auf  $1\frac{1}{2}$  Zoll von seiner Mündung einstecken und soweit alle überstehende Flüssigkeit absaugen, ohne dass der Schlamm im allermindesten aufgerührt oder angesaugt wird. Hat trübes Wasser die Eigenschaft, sich binnen einigen Stunden zu klären, so genügt die beschriebene Einrichtung eines Reservoirs, wird ununterbrochen auch die Nacht gearbeitet, so bedarf man allerdings zweier Reservoirs. Das Fluss- und Bachwasser enthält in der Regel weniger aufgelöste Kesselstein bildende Substanzen als Quellwasser und wird daher gern zur Dampfkesselspeisung verwendet. Aber besonders bei starkem Regen pflegen die Flüsse sehr trübe zu werden von sehr vielen aufgeschlämmten Thontheilen, die sich bisweilen nicht in einigen Stunden absetzen. Sie bilden, in den Kessel gebracht, Schlamm, oder wenn das Wasser noch Substanzen gelöst enthält, die geeignet sind, feste Krusten von Kesselstein abzusetzen, so wächst der Thonschlamm mit hinein und verdickt die Kesselsteinabsätze auf sehr nachtheilige Weise. Wenn in der Nacht das Wasser ruhig im Kessel steht, setzt sich solcher Schlamm oft unerwartet an einer Stelle ab, wächst zu einer dicken, harten Platte in der kürzesten Zeit zusammen und kann in einem seit Kurzem gereinigten Kessel durch seine Anhäufung an einer Stelle dieselben übeln Folgen hervorrufen, welche eine sehr verspätete Reinigung bewirkt haben würde, wenn man nur mit klarem Wasser gespeist hätte. Solches Wasser muss man daher filtriren. In manchen Papierfabriken hat man Filtrirapparate, welche leicht herzustellen, leicht reinzuhalten und grosse Wassermassen zu liefern geeignet sind. Sie leisten für Zwecke, wie der vorliegende, mehr und andauernder als die sehr unzuverlässigen, grossen Raum und Kostenaufwand beanspruchenden Sandfilter, indem mit Bequemlichkeit 70,000 und mehr Kubikfuss Wasser dadurch täglich filtrirt werden können. Freilich ist dann eine tägliche Auswechslung der filtrirenden Kuhhaare erforderlich. Diese Apparate bestehen aus einem 26 Fuss langen, 5 Fuss im Lichten weiten, 4 Fuss hohen, aus starken Bohlen gefügten Kasten, welchen man auf seiner Innenseite mit dünnem Kupferblech oder mit Blei wasserdicht auskleidet, wenn der Filtrirapparat hochgestellt wird, um das filtrirte Wasser nicht mehr mit den



Pumpen in Berührung zu bringen, welche leicht kleine Mengen Oel einmischen. Kann man aber den Filtrirapparat in die Erde legen, so lässt er sich sehr gut aus Barrensteinen mit Cement mauern und innen glatt mit Cement verputzen. Bei der grossen Länge des Kastens, die übrigens nur dann erforderlich ist, wenn täglich 70—80,000 Kubikfuss Wasser filtrirt werden sollen (für die meisten Dampfmaschinen wird  $\frac{1}{6}$  der Länge genügende Wassermengen zu filtriren gestatten), thut man gut, eine  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Fuss starke Mauer aus rauen Bruchsteinen mit hydraulischem Kalk herzustellen, diese auf der Innenseite mit Cement zu verputzen, eine einen halben Barrenstein starke Mauer als sogenanntes Hemde innen in Cement vorzumauern und diese wieder mit Cement glatt zu verputzen. Hat man guten Cement benutzt, die Barrensteine 24 Stunden lang in Wasser gelegt, ehe man sie vermauert, so kann bei erträglich sorgfältiger Arbeit die Wasserdichtheit garantirt werden. Parallel einer der langen Seiten des Kastens,  $\frac{1}{2}$  Fuss von derselben abgehend, wird eine Bretterwand eingesetzt, welche bis  $\frac{1}{2}$  Fuss vom Boden hinabreicht. Parallel mit dieser,  $\frac{1}{2}$  Fuss von dieser entfernt, wird eine zweite Bretterwand in den Kasten befestigt, welche dicht auf dem Boden aufsteht, aber nur bis einen Fuss unter die Oberkante der Filtrircisterne reicht. Der freie Raum des Kastens, 4 Fuss breit, wird nun mit quadratischen Rähmen von 8 Zoll Höhe ausgesetzt, welche unten mit einem feinen Drahtsieb benagelt sind; auf dieses werden gut gewaschene Kuhhaare ausgebreitet, bis sie davon ganz gefüllt sind, alsdann ein Rahmen, der wieder mit feinem Drahtsieb bespannt ist, als Deckel aufgelegt. Diese mit Kuhhaaren gefüllten Rähme sind der eigentliche Filtrirapparat, sie werden auf Pfosten gestellt, so dass ca. 2 Fuss freier Raum unter ihnen bleibt, in dem sich das filtrirte Wasser ansammeln kann. Dass dieses bis an die Rähme steige, muss durch ein Ueberlaufrohr verhütet werden, weil sonst aller von den Kuhhaaren aufgefangene Schmutz durchlaufen würde, wenn dieselben auch von unten in Wasser stehen. Der obere Rand dieser Filtrirrähme steht etwa 3 Zoll unter der langen, vom Boden aufreichenden Holzwand, auf deren Oberkante 4 Fuss breite, 1 Fuss lange Streifen von Filztuch aufgenagelt sind. Diese hängen und legen sich auf die Drahtsiebdeckel der Filtrirrähme und leiten das Wasser auf dieselben. Werden sie aber stramm in die Höhe gezogen, so verhindern sie den Ueberfluss des Wassers, was durch eine noch vorzuschiebende Holzschütze ganz gesichert wird, wenn man einen der Filtrirrähme herausnehmen will, um die Kuhhaare zu waschen. Sie werden dann getrocknet und, durch Schlagen mit Stöcken aufgelockert, wieder brauchbar.

Das Wasser führt man der ersten schmalen Abtheilung des Kastens zu. Bei der grossen Länge findet eine langsam absteigende

Bewegung statt, am Boden verwandelt sich diese in eine aufsteigende, indem das Wasser unter der ersten Scheidewand in die zweite Kastenabtheilung der ganzen Länge nach tritt. Es ist überraschend zu sehen, wie viel Unreinigkeit sich schon hier absetzt. Aus der zweiten Abtheilung fliesst das Wasser durch diejenigen Filze, welche niedergeschlagen sind, auf die Filtrirrhöhle, durchdringt diese und sammelt sich unter denselben.

Beim Mauern des Filtrirkastens ist es leicht, die nöthigen Stützen für die Scheidewände und die Filtrirrhöhle durch vorstehende Steine zu beschaffen. Es bietet dies bei mit Kupfer oder Blei auszuschlagenden Kästen nicht geringe Schwierigkeit, weil dadurch viele Ecken und Winkel entstehen, die mühsam dicht zu löthen sind und auch zum Theil einer starken mechanischen Abnutzung unterliegen. Weit schlimmer ist aber noch der chemische Einfluss, den das Holz im Wasser auf die Metalle ausübt, Eichenholz am meisten, doch auch Buchen- und Coniferenholz, die an den Stellen, wo sie aufliegen, ein pockenartiges Anfressen des Metalls, besonders des Bleies, veranlassen. Wo es angehen kann ist es daher gut, das Holz nochmals mit losen Bleistreifen zu unterlegen, die bei einer Reparatur leichter auszuwechseln sind. Ob Zinnloth bei solchen Kästen hält, ist dem Verf. unbekannt, mit Blei und dem Wasserstoffgebläse gelöthet, sind sie zuverlässig und dauerhaft. Da nun durch 16 Quadratfuss Filterfläche 12,000 Kubikfuss Wasser in 24 Stunden leicht filtrirt werden, so genügte 1 Quadratfuss Filter schon, um 750 Kubikfuss Wasser zu filtriren. Verf. würde jedoch vorschlagen, für Dampfmaschinen den Apparat folgendermaassen einzurichten. Man lasse sich zwei Fässer, sogenannte Ständer, von 2 bis 3 Fuss Durchmesser und 4 Fuss Höhe machen und mit eisernen Reifen binden. Wenn man die Seiten der Fassdauben beim Binden gut mit recht dicker Oelfarbe streicht, so sichert dies das Wasserhalten. Es ist überhaupt zweckmässig, die Fässer innen und aussen in gutem Oelfarbenstrich zu halten. In dem ersten Fass nagelt man diametral gegenüberstehend zwei Leisten auf, die einem Brett als Coulisie dienen, welches bis auf 6 Zoll vom Boden darin niedergeschoben wird und dies Fass so in zwei Hälften theilt. Auf der einen Seite lässt man das Wasser durch ein Rohr einlaufen, die andere Seite der Fasswand schneidet man oben auf der Kante etwa 2 Zoll tief aus und nagelt ein Zinkblech darauf von  $1\frac{1}{2}$  Fuss Breite und  $1\frac{1}{2}$  Fuss Länge, worauf das Wasser in das etwa 3 Zoll niedriger gestellte zweite Fass in  $1\frac{1}{2}$  Fuss Breite langsam überläuft. In das zweite Fass nagelt man, 3 Fuss vom Boden entfernt, 3 Knaggen, worauf ein mit feinem Metalltuch bezogenes Sieb mit 8 Zoll hohem Rande gestellt wird, nachdem es *sorgfältig und gleichmässig* mit gut gewaschenen, getrockneten und *durch Schlagen mit Stöcken* aufgelockerten Kuhhaaren mit einem



Haufen gefüllt ist. Auf dieses Sieb passt ein Deckel, bestehend aus einem mit Metalltuch bezogenen Rahmen. Mitten hierauf ergiesst sich das Wasser, welches in dünner Schicht über das Zinkblech fliesst. Der Wasserzufluss darf nicht so stark sein, dass er das ganze Sieb bedeckt, sondern muss rasch ablaufen. Es muss dafür gesorgt werden, dass das Wasser, welches filtrirt ist und in dem unteren Theile des Fasses sich ansammelt, nicht bis an den unteren Rand des Siebes steigen könne, was leicht durch ein Ueberlaufrohr gesichert werden kann, welches man dicht unter den Knaggen einbohrt. Gestattet es die Lokalität, so ist es zweckmässig, ein Reservoir für das filtrirte Wasser unter dem Filter anzubringen oder einen weiten, nur 3 Fuss hohen Tubben neben dem Filterapparat aufzustellen, in dem sich ein Vorrath filtrirten Wassers sammeln kann und aus dem man die Kessel speist. Sind die Kuhhaare schmutzig geworden, filtrirt das Wasser nicht mehr hell, so stellt man den Wasserzufluss, der deshalb mit einem Hahn versehen sein muss, ab, hebt das Sieb heraus und wirft die Haare in einen Kasten oder ein Fass von  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Fuss Höhe und folgender Einrichtung. Ein Rahmen, der 1 Fuss hoch ist, wird unten mit feinem Metalltuch bespannt, welches durch parallele Stäbe unterstützt ist, die dreieckig im Querschnitt sind, mit der Oberkante das Sieb tragen und  $2\frac{1}{2}$  Zoll von einander entfernt in die untere Kante des Rahmens eingefügt wurden. Diesen Rahmen setzt man so in den Kasten, dass mindestens 6 Zoll freier Raum darunter bleibt, schüttet die nassen, schmutzigen Kuhhaare darauf, lässt soviel Wasser einlaufen, dass sie davon ganz bedeckt sind, und rührt sie fleissig mit einer hölzernen Krücke um. Hierauf lässt man durch einen ganz unten angebrachten Spund das schmutzige Wasser vollständig ablaufen. Viermalige Wiederholung dieser Waschung liefert ganz reine Kuhhaare, allerdings mit 10 bis 12 Proc. Verlust. Man breitet dieselben zum Trocknen an der Luft aus. Hat das Filterfass  $2\frac{1}{2}$  Fuss Durchmesser, so kann man sehr wol 3000 Kubikfuss Wasser filtriren, ehe man die Kuhhaare zu wechseln braucht, oft weit mehr. Wenn eine 20pferdekräftige Maschine 10 Stunden wirklich arbeitet, so bedarf sie etwa nur 200 Kubikfuss Speisewasser. Das Filter kann dann wahrscheinlich 14 Tage ungereinigt benutzt werden. Man sieht, der Apparat ist klein und weder kostbar, noch schwierig anzufertigen.

Man wähle also helles Wasser oder, wo das nicht zu haben, scheue man die Ausgaben für Klärung nicht. Diejenigen, welche sich überzeugen wollen, wieviel Kesselstein aus trübem Wasser mehr als aus klarem erhalten wird, mögen nach starkem Regen einmal einige Pfunde Wasser durch ein kleines Papierfilter giessen und dieses mit dem darauf gesammelten Schlamm, nebst einem gleichgrossen, unbenutzten Filter auf der Ofenröhre gut trocknen, dann aber auf einer

feinen Wage das Gewicht beider Filter vergleichen. Flusswasser enthält meistens in 10,000 Th. nur 3 bis 5 Th. aufgelöste Substanzen, kann also, wenn es klar ist, für jede 10,000 Pfd. Wasser, welche in Dampf verwandelt werden, nur 3 bis 5 Pfd. Kesselstein im äussersten Falle absetzen. In der Praxis müsste es eher weniger sein, denn ein Theil Wasser wird stets mechanisch mit übergerissen mit seinem ganzen, oft schon angereicherten Salzgehalt, und ein Theil der aufgelösten Salze ist so leicht löslich, dass er in dem Kesselwasser gelöst bleibt und keinen Kesselstein bildet. Man wird aber, wenn man sein Speisewasser aus Flüssen nimmt und die Zusammensetzung desselben durch chemische Analyse kennen gelernt hat, oft, namentlich im Frühjahr, die Erfahrung machen, dass mehr Kesselstein vorhanden ist, als dem Gehalt des verdampften Wassers entspricht. Nicht dieser Ueberschuss allein, sondern ein guter Theil mehr, rührt, wie oben gezeigt, nur von dem mit eingepumpten Schlamm her.

Die Vorschläge, um den Nachtheil der in dem Wasser aufgelösten Substanzen, welche beim Abdampfen sich ausscheiden und bald in der Form von Schlamm, bald in Form von mehr oder minder festen, bisweilen sehr harten, sehr fest haftenden Krusten Kesselstein bilden, zu beseitigen, sind sehr mannigfache. Sieht man von der Benutzung von Grubenwässern und Seewasser ab, so muss man zugeben, dass man es der Masse nach nur mit drei Substanzen in der Regel zu thun hat, mit Gyps, mit kohlensaurem Kalk und bisweilen kohlensaurer Magnesia, die beiden letzteren in überschüssiger Kohlensäure gelöst. Freilich fehlen geringe Mengen von Eisen, meistens ebenfalls in Kohlensäure gelöst, von etwas Kieselerde selten, aber dem Gewichte nach sind diese Stoffe doch nur sehr untergeordnet und würden häufige Reinigung der Kessel wol nicht nöthig machen. Die Salze, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Kochsalz, salpetersaures Ammoniak u. s. w. können wir ganz ausser Betracht lassen, weil sie so leicht löslich und in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie stets in dem Kesselwasser gelöst bleiben. Sie werden nicht leicht sich so anhäufen, dass dadurch ein merklich höherer Kochpunkt herbeigeführt wird, was allerdings den Brennmaterialverbrauch zu steigern geeignet sein würde. Da in vielen Fällen ein grosser Theil des erzeugten Dampfes wieder condensirt wird, z. B. wo der Dampf, welcher in der Maschine gearbeitet hat, in langen Röhren geführt wird, um zum Heizen zu dienen, so erhält man bei der fast vollständigen Condensation desselben ein Wasser, welches ganz frei von Salzen sein müsste, wenn nicht stets mechanisch Wasserstaub mitgerissen würde. Dennoch kann man dies Wasser für die Praxis in den meisten Fällen als frei von kesselsteinbildendem Stoff betrachten. Man hat es daher sorgfältigst zu sammeln und womöglich noch im heissen Zustand dem Kessel wieder zuzuführen. Wo man



die Dämpfe zur Heizung nicht mehr zu benutzen in der Lage ist, z. B. im Sommer, lässt man dieselben häufig durch den Vorwärmer streichen; soweit sie sich hier niederschlagen, bewirken sie nicht nur die Vorwärmung des Wassers, sondern vermehren dieses um ihr eigenes Gewicht und, da sie keine Salze enthalten, verdünnen sie das Speisewasser, verbessern es also. Diese Verbesserung kann häufig sehr bedeutend noch dadurch werden, dass zugleich auch Kalk aus dem Wasser niedergeschlagen wird, indem die überschüssige Kohlensäure, welche ihn gelöst erhielt, durch die Erwärmung ausgetrieben wird. In den Vorwärmern pflegen sich bisweilen überraschende Mengen Kesselstein zu bilden, wenn das Wasser ihn in schwammigen Concretionen abzusetzen geeignet ist; fällt er pulverförmig nieder, so bewirkt die Absaugung des Wassers an der tiefsten Stelle auch das Mitreissen alles Schlammes, der oft sehr lästig in der Gegend, wo das Speiserohr im Kessel mündet, sich anhäuft und festbrennt. Es sind zur Abscheidung des Kalkes besondere Apparate erdacht worden, in denen alles Speisewasser mit Dämpfen zusammentrifft, ehe es in den Kessel gelangt. Sie sind so eingerichtet, dass der sich abscheidende Kalk, sei es im fest zusammenhängenden oder im pulverförmigen Zustand aufgefangen und zurückgehalten wird. Man hat dann nur von Zeit zu Zeit diese Apparate zu öffnen und zu reinigen. Der pulverige Theil kann durch ein Rohr als Schlamm ausgeblasen werden. Alles, was in dem Apparat zurückgehalten wird, ist eine Verminderung des Kesselsteins im Kessel und, wenn die Ausscheidung wesentlich aus kohlen saurem Kalk besteht, so wird ein sehr grosser Theil dem Wasser entzogen und der Kessel viel weniger Stein ansetzen; dagegen ist die Behauptung, dass auch viel Gyps abgeschieden werde, nicht glaublich. Wo der Kesselstein also wesentlich aus Gyps besteht, werden diese Apparate eine ungenügende Wirkung äussern. Der Verf. beschreibt hierauf ausführlich den von Schau<sup>1)</sup> herrührenden und von Meyer<sup>2)</sup> modificirten Kesselsteinapparat, was wir übergehen.

In Fällen, wo man es mit sehr stark Kesselstein bildendem Wasser speisen muss, hat man versucht, alle gebrauchten Dämpfe zu condensiren und daher nur destillirtes Wasser anzuwenden. Man erwartete den vollständigsten Erfolg und war namentlich der Meinung, hierdurch alle Schwierigkeiten, die Seewasser bereitet, vermeiden zu können. In der Praxis haben sich andere Uebelstände gezeigt, die eine allgemeinere Anwendung verhindert haben. Das Wasser, welches immer wieder verdampft und verdichtet wird, beladet sich nämlich allmählig mit

1) Jahresbericht 1858 p. 265.

2) Vergl. Fr. Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie, Braunschweig 1865 Bd. I p. 67.

so viel Oel und Fett, welche es aus den Cylindern mitreisst, dass dieses sehr lästig wird. Allmählig, indem es sich zum Theil oxydirt, zum Theil mit Eisen und Kalk zu einer kittähnlichen Masse verbindet, verschmiert es die Cylinder und die Kolben und verschmutzt alle Theile. Noch schlimmer ist diese allmähliche Fettansammlung, wo man Condensationswasser, welches daran reich ist, in Kessel bringt, die mit stark kalkhaltigem Wasser gespeist werden. Es entstehen dann Kalkseifen, zum Theil in festen schaumigen Massen zusammengeballt, die dahin oder dorthin geschwimmt am Kessel festbacken, aufschmelzen und eine so dicke Schicht Kesselstein an einer Stelle bilden können, dass der Durchgang der Wärme fast verhindert, die Abkühlung des von der Flamme bespülten Eisenblechs durch das Wasser fast aufgehoben ist, die Stelle glühend wird und durch den Druck ausgebaucht zur Explosion des Kessels führen kann. Häufig haben aber auch diese Fettseifen die Gestalt von feinem Pulver, welches sich nicht benetzt, zum Theil oben auf dem Wasser schwimmt, zum Theil sich absetzt und die Berührung des Wassers mit den Kesselwänden hindert, wodurch diese der Ueberhitzung ausgesetzt sein können. Der obenauf schwimmende Theil wird massenweise nach der Maschine von den Dämpfen mit fortgerissen und verdirbt diese, verstopft die Röhren, aus denen man das Wasser ablässt, welches sich im Cylinder condensirt u. s. w. Dieser Uebelstand des Mitreisens aller pulverförmigen Körper durch den Dampf macht auch alle Vorschläge verwerflich, welche pulverförmige Körper in den Kessel zu bringen rathen. Ein gutes Mittel dagegen ist die Anbringung von zwei Domen auf dem Kessel oder eines besonderen Dampfsammelgefässes, wo mehrere Kessel gleichzeitig gefeuert werden. Die Kesselfabrikanten sind in der Regel nicht sehr geneigt, zwei Dome auf einen Kessel zu setzen, weil die Arbeit etwas mühsam; der Erfolg ist aber ein sehr zufriedenstellender. Der erste Dom steht wie gewöhnlich über einem grossen auf dem Kessel ausgeschnittenen Loch. Das von ihm ausgehende Dampfrohr führt in den zweiten Dom, jedoch so, dass der Dampf in senkrechter Richtung von oben einströmt. Dieser zweite Dom ist auf den Kessel genietet und steht nur durch eine mindestens zweizöllige Röhre, welche bis in das Wasser reicht, mit dem Kessel in Verbindung. Die Röhre dient dazu, das Spritz- und Condensationswasser wieder in den Kessel zurückzuführen. Da der Dom mindestens einen sechsmal so grossen Durchmesser als das Dampfrohr zu haben pflegt, so wird die Bewegung desselben in dem Dome 36fach verlangsamt und der Dampf hat bis zu seinem Austritt am Kopfe des Domes Zeit gehabt, das mitgerissene Wasser und den Kesselstein abzusetzen. Sorgt man für gute Umhüllung der Dome, was sehr leicht ist, wenn man in 2 bis 3 Zoll Abstand aus dünnem Eisenblech eine zweitheilige Hülse darstellt und den



Zwischenraum mit Kuhhaaren ausstopft, so verliert man wenig Wärme. Auch Einfüllen von Sand genügt. Vernachlässigung des Schutzes gegen Wärmeverlust pflegt täglich 2, 3 und mehr Centner Kohlen zu kosten.

Für Wasser, aus welchem der Kesselstein sich pulverförmig absetzt ist nichts so sehr anzurathen, als mehrere Male am Tage einige Eimer Wasser durch den Abblasehahn auszulassen, womit unter günstigen Umständen in den meisten Fällen eine sehr beträchtliche Menge Schlamm entfernt werden kann. Dies ist freilich nur dann der Fall, wenn das Abblaserohr richtig angebracht wird, was leider nicht ganz häufig geschieht. Die Einrichtung, das Speise- und das Abblaserohr über dem Kessel durch Hähne oder Ventile abzuschliessen und in einem Rohre vereinigt bis an den Boden des Kessels zu führen, ist zwar einfach, aber keineswegs empfehlenswerth, weil man mit einem solchen Rohre nicht vollständig abblasen kann, daher auch nie den abgesetzten Schlamm entfernt. Der Verf. hat als die beste Einrichtung bewährt gefunden, wenn man an der hinteren Stirnwand des Kessels ein Rohr ansetzen lässt, welches so lang ist, dass es durch das Mauerwerk hindurch reicht. Der Ansatz muss so geschehen, dass die unterste Bodenlinie des Kessels ohne Unterbrechung in der untersten Linie des Rohres fortgesetzt ist, nicht aber so, dass das Rohr auf die Stirnwand genietet wird, weil sich sonst hier ein Absatz bildet, vor welchem der Schlamm sich anhäuft und nicht in das Rohr geschoben wird. An der untern Seite des aus dem Mauerwerk hervorragenden Rohres bringt man den Ablasshahn an. In die obere Seite des Rohres lässt man das Speiserohr münden. Bei grossen Kesseln, namentlich solchen mit zwei Feuerrohren, lässt man das Rohr mindestens 2 Fuss weit machen und mit einem Mannlochdeckel schliessen. Dies gestattet beim Reinigen des Kessels bequem unter die Feuerrohre zu gelangen und den Kesselstein mittelst Stahlhämmern mit scharfer Schneide vom Boden des Kessels vollständig zu entfernen, was sonst gewöhnlich kaum möglich ist, da man, zwischen den Feuerrohren liegend, sehr schlecht schlagen kann; auch ist die Entfernung der abgeschlagenen Theile Kesselstein ohne solche Einrichtung mühsam und geschieht sehr mangelhaft. Es kann aber durch zurückgebliebenen losen Kesselstein oft grosse Gefahr entstehen, wenn er sich bei erneutem Betrieb an einer Stelle anhäuft und festbrennt. Der sich bildende Schlamm sammelt sich grossentheils in dem im Mauerwerk liegenden Rohre, wenn der Kessel mit 1 Zoll Neigung nach hinten auf 10 Fuss Länge eingemauert wird, weil in dem Rohre kein Kochen mehr stattfindet, das Wasser also verhältnissmässig ruhig steht. Dreht man nun sechs oder acht Mal am Tage den Ablasshahn rasch auf und lässt circa einen Kubikfuss Wasser ausströmen, so wird man sehen, dass zuerst

ein dicker Schlamm ausgestossen wird, sehr bald folgt helleres Wasser, wo man dann rasch zudreht. Der kleine Verlust an heissem Wasser, das durch kaltes beim Speisen ersetzt werden muss, ist nicht zu beachten, wenn man den Vortheil bedenkt, täglich einige Pfunde festen Kesselstein entfernen zu können. Eine ganze Reihe von Vortheilen ist noch mit dieser Einrichtung verbunden. Es kann nie vorkommen, dass sich das Ablassrohr durch Kesselstein zusetzt, wenn man täglich oftmals ablässt; sondern dieser Uebelstand kann nur eintreten, wenn tagelang der Schlamm nicht abgelassen wird; das Speiserohr kann unter keinen Umständen sich verstopfen, es führt das Wasser der kältesten Stelle des Kessels zu. In den meisten Kesseln ist die Umgebung des Eintrittsrohres des Speisewassers sehr durch Kesselsteinabsatz gefährdet, hier nicht. Die Verbindungen der Speise- und Ablassrohre mit dem Kessel sind hier jederzeit zugänglich; wenn trotzdem ein schwaches Tropfen entsteht, so bringt dies nicht gleichen Nachtheil wie oben auf dem Kessel, der dadurch sehr rasch vom Rost verzehrt wird. Man untersuche nur die Kessel, bei denen das Speiserohr von oben eintritt, und man wird sehr viele alte Kessel finden, welche auf der betreffenden Platte stark angefressen sind. Die Commission der freiwilligen Dampfkesseluntersuchung in England zeigt sehr oft an, dass sie Kessel gefunden, welche durch dies Rosten in Folge von Tropfwasser in gefährdrohenden Zustand gerathen sind.

Abblasehähne in der vorderen Stirnwand des Kessels sind nur bei innerer Feuerung ohne Nachtheil anzubringen und veranlassen dann den Kessel mit Neigung nach vorn zu legen, wodurch der Schlamm immer dem Feuer zunächst sich anzuhäufen veranlasst wird, — eine oft Gefahr bringende Einrichtung, wie viele Beispiele gelehrt haben. Es giebt Kesselfabrikanten, die so wenig Nachdenken bei ihren Arbeiten anwenden, dass sie auch zu Vorfeuerungen bestimmte Kessel mit Ablasshahn am vorderen Ende versehen, Verf. braucht nicht zu schildern, dass dann der Ablasshahn stets nur bei der Reinigung des Kessels zu benutzen ist, dass er oder das Rohr, durch welches er mit dem Kessel in Verbindung gesetzt ist, vom Feuer sehr leidet, dass letzteres sich sehr leicht zubrennt und zu den ärgerlichsten Aufgehalten und Reparaturen Anlass giebt. Fast noch schlimmer sieht es mit den Ablasshähnen aus, die weiter nach hinten am Kessel angebracht werden. Sie sind meist grosser Hitze ausgesetzt und somit der Verderbniss, dem Verstopfen u. s. w. ohne Rettung preisgegeben. Unten angebrachte Ablasshähne haben überhaupt grossen Vortheil vor solchen voraus, durch welche man nur das Wasser mittelst Dampfspannung abblasen kann, weil, wenn die Zeit es erlaubt, es viel besser ist, erst den möglichst erkalteten Kessel von dem Wasser zu entleeren, weil auf heisse Kesselwände der Kesselstein nur noch fester aufbrennt. Ferner kann



man, wo fließendes Wasser zur Disposition, den vom heißen Wasser entleerten Kessel mit kaltem füllen, dadurch besser abkühlen, wobei oft Kesselstein in Schalen abspringt; endlich gestattet diese Einrichtung, den durch Aushauen von dem meisten Kesselstein befreiten Kessel durch Ausspülen von dem liegen bleibenden Pulver zu reinigen.

Schon oben ist erwähnt, dass das Einschütten von pulverförmigen Körpern in das Kesselwasser zu verwerfen sei, weil dieselben von dem Dampfe weit bis in die Maschine u. s. w. fortgerissen werden, sie verhindern aber auch, von dem vortrefflichen Mittel zur Reinhaltung der Kessel, dem Abblasen des Schlammes, Gebrauch zu machen. Hat der Kesselstein Neigung, sich in festen Rinden abzusetzen, so wird es sehr leicht vorkommen, dass er schwere pulverförmige Körper, die sich beim Stillstand des Kessels an einer Stelle abgesetzt haben, zusammenkittet. Sie brennen dann auf dieser Stelle fest und bilden gefährliche dicke Krusten. Eisenfeile, Glaspulver, Thon, Kalk sind empfohlen worden, werden aber wol nie dauernd bei einem Kessel Anwendung gefunden haben. Man hat Sägespäne angewandt, die Einen mit der Absicht, mechanisch den Absatz der sich ausscheidenden festen Körper darauf zu veranlassen, die Anderen den Gerbstoffgehalt der letzteren geltend machend, der mit dem Kalk einen Niederschlag bilden soll, welcher nicht festhafte. Letzteres würde wahr sein, wenn das Wasser wenig Gyps und viel Kalk enthielte und wenn man genug Sägespäne in den Kessel bringen könnte, so dass der Gerbstoffgehalt der Späne eine irgend nennenswerthe Menge des in etwa 2 Monaten zu verdampfenden Wassers niederschlagen könnte. Dies ist nicht der Fall. Will man diesen Effect erzielen, so gebe man täglich pro 100 Kubikfuss Wasser  $\frac{1}{2}$  bis 1 Pfd. Catechulösung in den Kessel, so viel, dass das Wasser im Wasserstandsrohr erkennbar gefärbt davon bleibt.

Man hat Kleie, Stärkemehl, Syrup, Hautabfälle in den Kessel zu bringen empfohlen, ihre Wirkung ist sehr wenig constatirt, der Nachtheil aber, dass sie das Wasser schäumen machen, dass sie Hähne, Rohre, Ventile, Maschinencylinder beschmutzen und verkleben, steht fest. Zumeist sind die empfohlenen Quantitäten so klein, dass sie gar keine bemerkliche Wirkung haben können. Von diesen Mitteln allen scheint es nur der Mühe werth, die Wirkung von Catechu aber bei regelmässiger und genügender Benutzung und die Anwendung von Kartoffeln zu versuchen, letztere in folgender Weise. Man füllt 1 oder 2 Kubikfuss Kartoffeln in einen Sack oder ein Drahtgeflecht und hängt sie durch das Mannloch in den Kessel. Nach 8 oder 14 Tagen müssen sie erneuert werden. Dies ist nicht ohne Umstände ausführbar und unterbleibt daher in der Regel. Alles Stärkemehl wird ausgezogen. Der faserige Theil der Kartoffel bleibt in unzerrißener Form im Sack. Lose Kartoffeln in den Kessel zu werfen, ist nicht

statthaft. Man kann fast mit Sicherheit auf Verstopfung der Wasserstandsrohre rechnen, die überhaupt von der Anwendung aller der genannten Mittel sehr gefährdet sind, namentlich brennen die Hähne leicht fest. Dies mag Gelegenheit geben, daran zu erinnern, dass viele Heizer die Wasserstandsrohre nicht richtig abzublasen und zu untersuchen pflegen, wenn sie nur von Zeit zu Zeit den Hahn am unteren Ende öffnen und sich überzeugen, dass er Wasser ausbläst. Es sollte täglich mehrmals folgende Probe gemacht werden. Man schliesst den Hahn des Dampfleitungsrohres und öffnet den unteren Ablasshahn. Das rasch ausströmende Wasser reinigt die Röhren von Schlamm; als zweite Probe schliesst man den Hahn im unteren Wasserrohre und öffnet den Dampfahn und dann erst den Ablasshahn, der herausströmende Dampf fegt seinen Weg rein. Ein blosses Oeffnen des Ablasshahns ist keineswegs genügend für die Reinigung der Röhren und lässt Täuschung darüber zu, ob sie wirklich beide offen sind. Ausserdem ist die tägliche Benutzung der Abstellhähne deshalb von grosser Wichtigkeit, weil sie dann sicher in gutem und beweglichem Zustand sein werden, wenn man bei zufälligem Bruch des Wasserstandsrohres sie rasch benutzen muss. Es werden Viele Beispiele nennen können, wo die Unbeweglichkeit der Abstellhähne, sei es durch Festbrennen, sei es durch Mangel der Griffe, recht lästig wurde. Zwei Wasserstandsapparate mit weiten Zuführungsrohren oder noch lieber auf ein einen Fuss und mehr weites, bei Vorfeuerungen durch das Mauerwerk reichendes Rohr gestellt, sind die besten Sicherheitsapparate. Verf. glaubt, sie sind allen Schwimmern, schmelzenden Pfropfen u. s. w., welche Pfeifen, Magnetnadeln u. s. w. in Thätigkeit setzen sollen, weit vorzuziehen.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zu den Mitteln zurück, welche den Kesselstein beseitigen sollen. Eine Zeit lang hat man den Salmiak sehr empfohlen. Es war eine Uebertreibung, wenn man behauptete, bereits festgebrannter Kesselstein löse sich dadurch auf. In concentrirter Salmiaklösung selbst findet dies nur sehr langsam statt, in so verdünnter, wie sie im Kessel Anwendung findet, löst sich der feste Kesselstein sehr wenig. Wenn man auf 100 Kubikfuss Wasser 3—5 Pfd. Salmiak anwendet und kein sehr schlechtes Speisewasser hat, so wird man gewöhnlich finden, dass eine sehr nennenswerthe Verminderung des Kesselsteins erfolgt. Aber man betrachte alle Messingtheile der Apparate, die Hähne, die Spannschrauben in dem Cylinderkolben u. s. w., und man wird den Gebrauch nicht fortsetzen. Ob essigsäures Kali wirklich aus Gyps bestehenden Kesselstein löst, ist dem Verf. aus der Praxis nicht bekannt, dass essigsäures Natron ebenso gut den Zweck erfülle, bezweifelt er. Die *Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kalis* scheint doch allein der Grund der



Wirkung sein zu können. Wir wollen nicht alle die einfachen Salze und Salzgemische aufzählen, die zur Kesselsteinbeseitigung als untrügliche Hülfe empfohlen worden sind. Aetznatron, Zinnsalz, Wasserglas u. s. w. Bei den meisten wird schon deshalb kein Erfolg erreicht, weil sie in kleiner Menge zugesetzt werden, und doch nur äquivalente Mengen Kesselstein zersetzen können. Die geheimen Compositionen sind meistens unreine Soda oder in neuerer Zeit Chlorbarium, ganz kleine Mengen der Substanz sollen das Unmögliche leisten.

Zwei Salze, in genügender Menge angewandt, sind von entschiedenem Erfolg. Wenn stets die Probe gemacht wird, dass dieselben in Ueberschuss in dem Wasser vorhanden sind, so wird man bemerkenswerthe Resultate erzielen. Das erste ist Chlorbarium, was heutzutage im wasserfreien Zustand zu ca. 4 Thlr. im Handel zu haben ist. Setzt man pro 100 Kubikfuss des im Kessel enthaltenen Wassers 5 Pfd. Chlorbarium in Wasser gelöst zu, so wird dadurch in der Regel aller Gyps zersetzt und pulverförmiger schwefelsaurer Baryt gefällt werden, auch noch ein kleiner Ueberschuss von Baryt bleiben. Ob dies der Fall, kann leicht untersucht werden, wenn man aus dem Wasserstandsrohre soviel Wasser ablässt, als darin etwa stehen kann, denn dies könnte möglicher Weise sich anders verhalten, als das Kesselwasser, dann ein Glas voll Wasser auffängt und so lange stehen lässt bis es ganz hell geworden oder etwas davon durch Papier filtrirt. Zu dieser hellen Flüssigkeit setzt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Bringen diese eine weisse Trübung hervor, so ist noch Chlorbarium in Ueberschuss vorhanden. Diese Probe kann jeden Morgen gemacht werden und man wird bald annähernd wissen, wieviel Chlorbarium man mindestens dem täglich verdampfenden Wasser zusetzen muss, um stets einen Chlorbariumüberschuss zu behalten. Versäumt man dies, so ist der Zusatz des Salzes nur nachtheilig; der zuerst gebildete sehr schwere schwefelsaure Baryt setzt sich sehr leicht ab und backt dann durch Gypsabsatz fest, wenn dieser unzersetzt sich ausscheidet. Wo eine gute Einrichtung zum Schlammabblasen fehlt, rathet der Verf. von der Chlorbariumanwendung unter allen Umständen ab. Auch hat dies Salz noch die üble Eigenschaft, giftig zu sein. Da die Benutzung von heissem Wasser aus dem Kessel oder dem Vorwärmer zu anderen kleinen Zwecken, Waschen von Essgeschirr der Arbeiter u. s. w., an vielen Orten sehr üblich ist, so muss dies unmöglich gemacht werden, wenn man Chlorbarium anwendet.

Das zweite Salz ist kohlenaures Natron, ihm stehen weniger Bedenken entgegen, und es würde sicher eine noch weit allgemeinere Anwendung finden, wenn man es nur dahin bringen könnte, dass stets ein Ueberschuss davon in dem Kesselwasser erhalten wäre. Davon sich zu überzeugen ist sehr leicht, wenn man die Wasserstands-

röhre ausblasen lässt, dann etwas Wasser auffängt und einen Streifen Curcumapapier hineintaucht. Wird dieser braun, so ist Ueberschuss von Natron vorhanden, wird er nur wenig dunkler, so muss mehr zugesetzt werden. Man sollte darauf sehen, dass dieser Fall so selten wie möglich eintritt. Es ist nicht geradezu erforderlich, krystallisirte Soda anzuwenden, aber sehr anzurathen, dass man calcinirte nehme. Sie muss untersucht werden, auch wenn man von einem bekannten Handelshause kauft, denn es ist nicht wünschenswerth, Kochsalz in Menge in den Kessel zu bringen und noch weniger Glaubersalz, die beiden Verunreinigungen der geringgrädigen Soda. Am gerathensten ist es, den Sodabedarf direct von einer soliden Fabrik zu beziehen und auch dann von Zeit zu Zeit eine Probe untersuchen zu lassen, ob die Soda die garantirte Stärke besitzt. Heutzutage hat man sich selbst vor Anwendung krystallisirter Soda, welche man nicht von bekannten soliden Fabriken bezogen hat, zu hüten, denn es giebt Kaufleute, welche dieselbe mit grossen Krystallstücken von Glaubersalz mengen. Die Soda muss anfangs auch so zugesetzt werden, dass man pro 100 Kubikfuss Kesselwasser 6 Pfd. krystallisirte oder 3 Pfd. calcinirte Soda zugeibt, beide müssen vorher in heissem Wasser gelöst werden. Man giebt dann immer soviel Soda dem Speisewasser zu, dass das Curcumapapier von dem gekochten Wasser deutlich gebräunt wird. Die Soda zersetzt nicht allein den Gyps und schlägt seinen Kalkgehalt als kohlensauen nieder, sondern sie entzieht auch dem in überschüssiger Kohlensäure gelösten Kalk sofort seinen Ueberschuss an Kohlensäure und bewirkt, dass dieser in Pulverform niederfällt und nicht krystallinisch in Krusten sich abscheidet. Durch das Kochen verliert sie selbst wieder diesen Theil Kohlensäure, welche mit den Wasserdämpfen entweicht, und erlangt ihre frühere Wirksamkeit; der Theil Soda freilich, der zur Zerlegung des Gypses gedient hat, ist in Glaubersalz, ein leicht lösliches Salz verwandelt und kann kein zweites Mal wirken, der Kalk aus dem Gyps aber fällt in Schlammform nieder und kann bei guter Einrichtung des Abblaserohrs zum grössten Theil während des Betriebes entfernt werden. Wenn ein Wasser in 10,000 Pfd. 5 Pfd. kohlensauen Kalk und Gyps enthält, ein häufiger Gehalt, so fallen aus 1000 Kubikfuss ca. 30 Pfd. Kesselstein nieder, vorausgesetzt, dass alles Wasser verdunstet, wenig verspritzt. Rechnet man pro Stunde und Pferdekraft 1 Kubikfuss Speisewasser, also 100 Kubikfuss Kesselinhalt für eine 10pferdekräftige Maschine und 10 Stunden wirkliche Arbeitszeit, so würde man bei Beginn des Betriebes nach der Kesselreinigung 6 Pfd. in Wasser gelöste krystallisirte Soda dem Füllungswasser zugesetzt haben, in dem am ersten Betriebstage zu verbrauchenden Wasser würde man wieder 6 Pfd. krystallisirte Soda lösen, die nächsten Tage nur 5 Pfd. und später nur 4 Pfd., falls man bei täglich



zweimal wiederholter Probe das Wasser noch immer von der Eigenschaft fände, dass er das Papier noch etwas bräunte; sollte das Papier dagegen nicht mehr dunkel werden, so würde man grösseren Sodazusatz bedürfen. In vielen Fällen wird täglich 2 bis 3 Pfd. schon ausreichen, um vollständige Fällung zu bewirken. Ist auch noch ein guter Ablasshahn vorhanden, so wird man viel Schlamm entfernen und den Kessel rein von festem Stein erhalten können. Bei diesem Verfahren ist aber ein zweiter Dom auf dem Kessel auch sehr wünschenswerth, weil der feine Kalkniederschlag leicht von den Wasserdämpfen mitgerissen wird. Ein Uebelstand tritt jedoch auch hier ein. Die Verpackungen mit Oelkitt werden bisweilen undicht, weil die Sodalösung das Oel emulsionartig löst, so lange es noch nicht hart geworden ist. Man bemerkt diesen Uebelstand am leichtesten an den Wasserstandsapparaten. Aber hier kann man sich leicht durch Anwendung von Kautschukdichtung helfen, die sehr gut der Wirkung der Soda widersteht.

Nimmt man an, dass man täglich 3 Pfd. krystallisirte Soda braucht, im Jahre 10 Ctr., den Centner zu höchstens 3 Thlr., so macht dies eine Ausgabe von 30 Thlrn. Wenn man aber die Schonung des Kessels durch Vermeidung des vielen Aushauens des Kesselsteins, die erleichterte Arbeit dabei, die Ersparung an Brennmaterial durch erleichterten Durchgang der Wärme in Betracht zieht, so wird man gewöhnlich eine recht nennenswerthe Ersparung finden. In vielen Fällen wird man sich überzeugen, dass bei regelmässiger Anwendung von so viel Soda, dass das Wasser stets Curcuma eben braun färbt, man nicht alle 2 oder 3 Monate in den Kessel zu gehen braucht, sondern dass es genügt, alle 2 Monate einmal ganz abzublasen, sofort wieder zu füllen und wieder zu heizen, was in jeder Nacht vollendet sein kann, und dann unbedenklich nur zweimal im Jahre eine wirkliche Kesselreinigung vorzunehmen nöthig hat. Dem Verf. scheint die Anwendung von Chlorbarium, noch mehr von Soda, in jeder Rücksicht allen andern Mitteln vorzuziehen, beide gestatten eine leichte fortdauernde Controle, ob sie in hinreichender Menge zugesetzt sind, was von der grössten Wichtigkeit ist. Die Klagen über ungenügenden Erfolg des Zusatzes von Soda haben in den meisten Fällen nur deshalb Grund, weil nicht dafür gesorgt wurde, dass stets die genügende Menge in dem Wasser vorhanden war. Bei wenig Gyps, viel kohlensauren Kalk haltendem Wasser reicht oft schon 1 Pfd. krystallisirte Soda pro 100 Kubikfuss Speisewasser aus. Mehr anzuwenden, als genügt, um den Gyps zu zersetzen und einen kleinen Ueberschuss zu behalten, ist zu vermeiden, nicht nur weil unnütze Kosten daraus entstehen, sondern auch weil ein Wasser, welches viel Salz enthält, schwerer kocht als an Salz ärmeres, wodurch nutzloser Brennmaterialverbrauch entsteht. In der Anheftung

des Salzes im Wasser liegt auch der Grund, dass, wenn man viel Soda, z. B. 4 Pfd. per 100 Kubikfuss wirklich zusetzen muss, es rathlich werden kann, alle Monate einmal ganz abzublasen. Der dadurch bewirkte Wärmeverlust wird schnell vergütet durch leichteres Kochen des Wassers. Die Behauptung, dass Soda die Kessel angreife, ist nicht stichhaltig.

Wasser, welches wenig Gyps und viel kohlen-sauren Kalk enthält, kann man von letzterem sehr vollständig befreien, wenn man demselben genau soviel Kalkmilch zusetzt, dass der darin enthaltene caustische Kalk alle die überschüssige Kohlensäure bindet, welche den kohlen-sauren Kalk löslich machte. Dies Verfahren erfordert aber fortwährend eine sachkundige Aufsicht. Denn einmal wechselt in vielem Wasser der Kalkgehalt mit der Jahreszeit, ferner muss man stets ermitteln, wieviel caustischer Kalk in der Kalkmilch enthalten ist, da es kein Mittel giebt, diese von stets gleicher Stärke darzustellen. Ausserdem findet der Absatz des Niederschlags nur dann in 12 Stunden vollständig statt, wenn man so verfährt, dass man drei Viertheilen des zu entkalkenden Wassers die für das Ganze nöthige Menge Kalkmilch zusetzt, dann erst das vierte Viertel Wasser unter fleissigem Umrühren hinzufügt. Man bedarf hierbei eines Sammel- und Absatzbassins. Will man den Gyps entfernen, so kann dies durch Aetzbaryt geschehen, welchen man dem entkalkten klar gewordenen Wasser zusetzt, oder auch durch Chlorbarium oder durch Soda. Aber alle diese Prozesse sind in der That viel zu umständlich für die Anwendung bei gewöhnlichem Dampfkesselbetrieb. Man hat gerathen, statt Chlorbarium frisch gefällten kohlen-sauren Baryt dem Wasser zuzusetzen. Dieser setzt sich mit Gyps in schwefelsauren Baryt und kohlen-sauren Kalk um. Diese Umsetzung geht zwar nur langsam vor sich, dies würde aber kein Hinderniss sein, da bei dem fortwährenden Sieden sie sich doch vollendet. Im Wasser bleibt freilich kein Salz gelöst, dafür ist aber der Niederschlag doppelt so massig und schwer, weshalb doppelte Sorgfalt auf gutes Abblasen zu verwenden ist. Man hat noch eine Reihe von Mitteln empfohlen, welche nicht den Kesselstein hindern sollen, sich zu bilden, sondern das Losschlagen desselben zu erleichtern bestimmt sind. Dahin gehört Bürsten der Innenwandung des Kessels mit Graphitpulver, oder mit Zusatz von Holzpulver, oder mit Schweinefett zu einer Salbe angemacht, oder mit Harz, Stearin, Seife u. s. w. versetzt. Ausstreichen mit Oel, mit Holztheer, mit dünnem Steinkohlentheer u. s. w. Trotz aller gegenseitigen Behauptung ist der Erfolg in der Regel gering, weil das im Kochen fortwährend bewegte Wasser all diese Substanz von den Wänden abspült, dann aber werden dieselben mit in die Maschine gerissen, verschmutzen den Kolben und Cylinder, die Ventile und Wasserstandsrohre unerträglich und können



geradezu gefährlich dadurch werden, dass sie die Sicherheitsapparate unwirksam machen. Zum Reinigen der Kessel ist auch die Anwendung verdünnter Salzsäure (siehe unten) empfohlen worden, neuerdings auch roher Holzeisig. Man überlege nur, wieviel Salzsäure man anzuwenden hat und wie und wann, so wird man sich sehr bald überzeugen, dass es unausführbar ist. Es wird doch wol Niemand daran denken, das Speisewasser vorher mit Salzsäure absättigen zu wollen. Der kleinste Ueberschuss würde sehr schädlich werden und dass nie ein Ueberschuss genommen werde, möchte schwer zu garantiren sein. Ist Magnesia neben Kalk in dem Wasser enthalten, so bildet sich Chlormagnesium; bei langem Kochen entweichen aus der Lösung dieses Salzes beträchtliche Mengen Salzsäure, welche unter allen Umständen Eisen lösen würden. Wenn während 100 Tagen täglich 100 Kubikfuss Wasser in einem Kessel verdampft werden, womit etwa eine 10pferdekräftige Maschine 10 Stunden gespeist werden kann, so setzen sich leicht 3 Pfd. Kesselstein aus dem täglich verdampften Wasser ab. Bestände dieser wesentlich aus kohlensaurem Kalk, so bedürfte man täglich ca. 5 Pfd. rohe Salzsäure, nach 100 Tagen 5 Centner. Man müsste diese mit soviel Wasser mischen, als der Kessel enthalten kann, und dann in denselben giessen. Es entstände eine sehr lebhaft Kohlensäureentwicklung, bei der leicht Flüssigkeit aus dem Mannloch schäumen würde, dies würde ein sehr nachtheiliges Rosten des Kessels von aussen herbeiführen, man müsste sich sorgfältig vor Erstickung durch die entweichende Kohlensäure hüten, man müsste den Kessel sorgfältig ausspülen und doch würde das Eisen, wo es zuerst blossgelegt würde, ebenso gut wie der Kalk an anderen Stellen von der Säure angegriffen werden. Es ist unfasslich, dass dieser unbrauchbare Vorschlag immer wieder von Neuem auftaucht. Es bleibt also in der That nichts zu empfehlen übrig, als Soda so rein als möglich in geringem Ueberschuss zuzusetzen, jedoch auch diese nur, wo für gute Einrichtung der Ablasshähne gesorgt ist, damit der Schlamm täglich einige Mal theilweise entfernt werden kann. Für an kohlensaurem Kalk sehr reiche Wasser ist die Erhitzung des Speisewassers in Apparaten, welche den niederfallenden Kalk auffangen und nicht in den Kessel gelangen lassen, sehr zweckmässig. Wo zeitweise trübes Wasser vorkommen kann, ist Filtration von dem grössten Erfolg.

Ein Apparat zum Verhüten des Ansetzens von Kesselstein in den Dampfkesseln von Seward und Smith<sup>1)</sup> zu Enfield bei Accrington in England, der seit einigen Jahren in England vielfach mit dem besten Erfolge angewendet wird, besteht aus einer Büchse mit geneigten Böden, welche quer im Kessel an der Oberfläche

1) Polyt. Centralbl. 1866 p. 1249; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 418.

des Wassers angebracht wird. Die Büchse ist durch Scheidewände in Abtheilungen getheilt, die treppenförmig so übereinander vorstehen, dass sie den Schaum, welchen die im Wasser enthaltenen erdigen Substanzen beim Sieden bilden, bei jedem Wasserstande aufnehmen. Der Schaum fällt auf die geneigten Böden der Büchse und von da in eine Ablagerungskammer, welche durch ein verticales Rohr mit dem horizontalen ausserhalb des Kessels endenden Sammelrohre in Verbindung steht. Oeffnet man den Hahn, der dieses Rohr verschliesst, so treibt der Dampf, welcher auf die Scheidewände drückt, den Schaum nach unten durch und befreit so den Kessel von den gefällten fremdartigen Bestandtheilen des Wassers. Wird das Sammelrohr regelmässig gereinigt, so braucht der Kessel nicht öfter als viermal jährlich gereinigt zu werden.

Hewitt<sup>1)</sup> liess sich (in England) ein Mittel gegen den Kesselstein patentiren, welches in der Anwendung aus einer Mischung von Gerbstoff mit gewissen geschmeidigen animalischen Substanzen, wie z. B. Leder, besteht.

Hallogenin<sup>2)</sup> ist ein Mittel gegen Kesselstein, das von Ed. Fiermann in Berlin in den Handel gebracht wird und über dessen Wirksamkeit wir von Technikern günstige Urtheile gehört haben. Nach Gräger<sup>3)</sup> besteht dasselbe aus 92 Proc. Salmiak, einem röthlichen Körper, wahrscheinlich Katechu oder auch Kino, nebst einem guten Antheil von Schmutz; da das Pfund zu 10 Sgr. verkauft wird, so verwerthet sich der Salmiak zu ca. 33 Thlr., während er von gleicher Beschaffenheit zu 11 Thlr. zu haben ist. (Salmiak ist bekanntlich gar kein schlechtes Mittel gegen Kesselstein, nur wird sich wol stets kohlen-saures Ammoniak verflüchtigen, das auf Messing- und Bronze-theile schädlich einwirken und auch bei manchen Verwendungen des Wasserdampfes zu chemischen Zwecken von Nachtheil sein dürfte.)

Lugand und Bassère<sup>4)</sup> construirten einen Apparat zum Reinigen des Speisewassers für Dampfkessel, durch welchen die bei gewöhnlicher Temperatur in dem Wasser aufgelösten Kalksalze und in demselben schwebend gehaltene erdige Körper niedergeschlagen werden. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Beschreibung. Haas<sup>5)</sup> (in Stuttgart) verbreitet sich über die Anwendung

1) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 137, 168 u. 189.

2) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 248.

3) N. Gräger, Vierteljahrsschrift für techn. Chemie VII p. 431.

4) Lugand u. Bassère, Génie industriel 1866 Mars p. 161; Dingl. Journ. CLXXX p. 421; Polyt. Centralbl. 1866 p. 727.

5) Haas, Würtemb. Gewerbebl. 1866 No. 15; Hess. Gewerbebl. 1866 p. 146; Kurhess. Gewerbebl. 1866 p. 800; Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 626; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1866



des Chlorbariums als Mittel gegen Kesselsteinbildung und bespricht die Fälle, in welchen Chlorbarium mit Vortheil angewendet werden kann und wo nicht. E. Reichardt<sup>1)</sup> analysirte eine Ablagerung in dem Condensator einer Dampfmaschine (Condensatorstein) und fand darin 95 Proc. Kalkcarbonat, 3,3 Proc. Magnesiicarbonat, in Salzsäure Unlösliches 2,6. Haber<sup>2)</sup> macht weitere Mittheilungen über die Anwendung der Salzsäure zur Verhütung der Kesselsteinbildung<sup>3)</sup> und hebt hervor, dass bei magnesiicarbonathaltigen Wässern die Salzsäure nicht wol anwendbar sei, da das entstandene Chlormagnesium beim Abdampfen Salzsäure abgäbe. M. Colson<sup>4)</sup> sucht den Kesselstein aus den Heizröhren der Dampfkessel *auf mechanischem Wege* durch Schabmesser zu entfernen. R. Weber<sup>5)</sup> stellte Versuche an über den Einfluss des Fettgehaltes der Speisewässer. Es bildet sich im Kessel fettsaurer Kalk, welcher sich an dessen Wänden ansetzt, vom Wasser nicht benetzt wird und dadurch, sowie durch sein schlechtes Wärmeleitungsvermögen die Abgabe von Wärme von den Blechen an das Kesselwasser vermindert. Hierunter leiden die Bleche durch stärkere Erhitzung, als sonst. Der pulverige fettsaure Kalk wird auch von den Wasserdämpfen mit fortgerissen und kann schädliche Verstopfungen herbeiführen. Hiernach sind also auch fetthaltige Gemische, welche man nach den Vorschlägen von Saegher<sup>6)</sup> u. A. zur Verbindung der Kesselsteinbildung empfohlen hat, verwerflich<sup>7)</sup>.

A. Bird<sup>8)</sup> schlägt neutrale schwefelsaure Thonerde<sup>9)</sup> zum Reinigen des Wassers vor, der kohlensaure Kalk, der im Wasser gelöst sei, werde in Gyps übergeführt und das sich ausscheidende Thonerdehydrat reisse die organischen Stoffe mit sich nieder.

p. 293; Dingl. Journ. CLXXX p. 241; Polyt. Centralbl. 1866 p. 765; Chem. Centralbl. 1866 p. 1086; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 234; Polyt. Notizblatt 1866 p. 195.

1) E. Reichardt, Dingl. Journ. CLXXXI p. 444.

2) Haber, Berggeist 1866 No. 28; Dingl. Journal CLXXX p. 160; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 206.

3) Jahresbericht 1865 p. 567.

4) M. Colson, Génie industriel, 1865 Février p. 36; Dingl. Journ. CLXXX p. 249.

5) R. Weber, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerfleisses in Preussen 1865 p. 148; Dingl. Journ. CLXXX p. 254; Polyt. Centralbl. 1866 p. 642; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 348.

6) Jahresbericht 1858 p. 226.

7) Bei dieser Gelegenheit sei Renner's treffliche Abhandlung über einen fetthaltigen Kesselstein — Jahresbericht 1858 p. 224 — in Erinnerung gebracht. D. Red.

8) A. Bird, Chemical News 1866 No. 348 p. 60.

9) Jahresbericht 1865 p. 566.

Bei der Darstellung künstlicher Mineralwässer wird nach N. Gräger<sup>1)</sup> nicht selten versäumt darauf zu achten, dass die zum Imprägniren bestimmte Kohlensäure vollständig rein sei und auch während der Arbeit vollkommen rein, namentlich von atmosphärischer Luft, erhalten werde. Es muss nicht allein der Sauerstoff ausgeschlossen werden, wenn eisenhaltige Wässer dargestellt werden sollen, sondern die Luft als solche, da unter den gegebenen Umständen 1 Volumen atmosphärischer Luft 7 Volumen Kohlensäure aus dem Wasser treibt, wenn beide mit einander geschüttelt werden, einerlei, unter welchem Druck die Kohlensäure eingepresst wurde. Unter hohem Druck mit unreiner Kohlensäure dargestelltes Wasser treibt zwar oft mit starkem Knall den Kork ab, wenn der Draht gelöst wird, allein das ausgegossene Wasser wird in wenigen Minuten abständig und verliert seinen prickelnden und erfrischenden Geschmack. — Die Darstellung reiner Kohlensäure bietet keine Schwierigkeiten; auch die Anwendung von Salzsäure zum Zersetzen des kohlensauren Kalkes lässt durchaus nicht, wie man öfters annimmt, die Beimengung von Salzsäuregas zur Kohlensäure fürchten, wenn nur die Salzsäure soweit verdünnt ist, dass sie nicht mehr raucht, und man die Kohlensäure zunächst durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali, — das dem kohlensauren Natron deshalb vorzuziehen ist, weil das doppeltkohlensaure Kali, das weit leichter löslich ist als das entsprechende Natronsalz, nicht leicht die Gasleitungsröhren verstopft, — und dann durch eine Schicht von grobpulverter Holzkohle leitet. Welche Vorsicht man aber auch bei der Darstellung der Kohlensäure angewendet haben möge, so muss man sich doch vor ihrer weitem Verwendung über ihre Reinheit Gewissheit verschaffen; eine Verunreinigung derselben kann schon im Gasometer stattfinden. Für diesen Zweck entspricht vollkommen eine an beiden Enden offene Glasröhre von 130—150 Kubikcent. Inhalt, die an beiden Enden zu einer knopfförmigen Gestalt ausgezogen ist, eine doppelte Theilung hat, von jedem Ende eine ausgehend, und je nach ihrem Durchmesser in ganze oder halbe Kubikcent. getheilt ist. Ueber beide Enden sind Kautschukröhren luftdicht befestigt, die durch Quetschhähne geschlossen werden. Eins dieser Röhrchen ist mit einer in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre versehen, während das andere unmittelbar luftdicht auf die im Bodendeckel der Gasometerglocke befindliche, mit einem Hahn versehene und zum Entlassen von unreiner Kohlensäure bestimmte Oeffnung geschoben wird. Beim Gebrauch füllt man das Instrument, auch den Kautschukansatz der auf die Gasometerglocke

1) N. Gräger, Jahrbuch für Pharm. XXVI p. 1; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 394 (auch H. Reinsch, Jahrbuch für Pharm. XXVI p. 20 macht Mittheilung über Fabrikation von Mineralwasser).



kommt, mit reinem Wasser, öffnet auf einen Augenblick den Hahn der erstern und befestigt auf das Ausmündungsrohr die Kautschukröhre, öffnet dann beide Quetschhähne und lässt so viel Kohlensäure eintreten, als man eben anwenden will, worauf man alle Hähne schliesst. Um eine etwaige Differenz gegen den äussern Luftdruck auszugleichen, bringt man die Glasröhre in horizontale Lage, taucht die Spitze des ausgezogenen Röhrchens in Wasser und öffnet den hier befindlichen Quetschhahn; war der Druck in der Röhre stärker als aussen, so wird etwas Wasser ausgepresst, im entgegengesetzten Fall eingesaugt. Man hat nun die Kohlensäure gefasst und muss dieselbe absorbiren lassen, d. h. mit Alkali in eine Röhre bringen. Dies geschieht einfach dadurch, dass man die Glasröhre mit Fliesspapier umwickelt und einige Tropfen Aether darauf fallen lässt, während man ihre Spitze genügend tief in eine Lösung von Aetzkali oder Natron (2 : 100) senkt und den Quetschhahn öffnet. Sofort tritt etwas Lauge in die Röhre, man neigt diese ohne zu schütteln, senkt die Spitze abermals in die Lauge etc. bis man keine Absorption mehr wahrnimmt. Nachdem der Apparat die ursprüngliche Temperatur wieder angenommen hat, öffnet man, die Spitze der Glasröhre in Wasser gesenkt, einen Augenblick den Quetschhahn, schliesst wieder und lässt ab. Die Differenz zwischen dem Volumen der gefassten und der absorbirten Kohlensäure ergibt den Gehalt an atmosphärischer Luft.  $3\frac{1}{2}$  Proc. Luft ist das Maximum, welches die zur Darstellung eines guten Wassers bestimmte Kohlensäure enthalten darf. — Der Druck, unter welchen die Wässer, medicinische ausgenommen, abgefüllt werden, dürfte durchschnittlich 2— $2\frac{1}{2}$  Atmosphären betragen und dieser ist auch vollkommen genügend, um ein ausgezeichnetes Wasser darzustellen. — Um die Kohlensäure rein zu erhalten, füllt man die mit dem Wasser zu füllenden Flaschen zuvor mit Kohlensäure, welche man theils zur Ausgleichung des Druckes, theils zur Ersparung von Kohlensäure in den Mischungscylinder zurücktreten lässt. Dieses zeitraubende Verfahren ist aber eine ganz vergebliche Arbeit, da dadurch weder die Verunreinigung der Kohlensäure verhütet, noch die Wiederbenutzung der nach dem Abfüllen des Wassers in dem Mischungscylinder verbleibenden Kohlensäure ermöglicht wird. Dagegen ist zu empfehlen die Kohlensäure, anstatt sie aus den untergesetzten Flaschen, nachdem diese luftdicht mit dem Abfüllhahne verbunden worden sind, in den Mischungscylinder zurückgehen zu lassen, in ein verschlossenes Gefäss, z. B. den sogenannten Zumischer, der dazu mit einem entsprechend belasteten Ventil versehen wird, zu leiten, in welchem sich derselbe Druck wie in dem Mischungscylinder herstellen lässt oder vielmehr von selbst herstellt und aus dem sie, wenn dieser Druck höher wird, entweicht.

*β) Beschaffung des Wassers zum Gebrauche. Die Einwirkung der*

bleiernen Wasserleitungsröhren auf das Wasser ist bekanntlich von vielen Technikern <sup>1)</sup> besprochen worden, und fast allgemein wurde der Satz aufgestellt, dass reine und weiche Wässer das Blei immer, und zwar meist stark, harte Erdsalze enthaltende Wässer dagegen wenig, meist gar nicht, angreifen. Anderseits stellte sich aber in vielen Fällen gerade das Umgekehrte heraus, dass nämlich harte Wässer Bleiröhren und -Behälter anfressen, weiche sie unangegriffen lassen. Da es sich zeigte, dass von destillirtem Wasser der zuerst übergegangene Theil sich anders, und zwar angreifend — activ — gegen Blei verhielt, als der zuletzt übergegangene und da zu vermuthen war, dass die Eigenschaft des destillirten Wassers, Blei anzugreifen, von einer Substanz herrühre, die sich in den ersten Fraktionen anreichert, so stellte Stalman <sup>2)</sup> (in Braunschweig) Versuche zur Untersuchung dieser Frage an <sup>3)</sup>. Danach erhält destillirtes Wasser, welches Blei nicht angreift, diese Eigenschaft, wenn ihm eine sehr kleine Menge, 0,0015 bis 0,0001 Proc., Ammoniak zugesetzt wird, verliert aber dieselbe wieder, wenn ihm ein wenig mehr Ammoniak, 0,0031 Proc., zugesetzt wird. Welches auch der Bestandtheil des activen destillirten Wassers sein mag, von welchem jene Eigenschaft abhängt, so ist doch klar, dass man es hier mit einer ungewöhnlich empfindlichen Reaction zu thun hat, dass dieser Bestandtheil in unglaublich geringer Menge wirksam auftritt, dass er flüchtig ist und vorzugsweise mit den ersten Quantitäten des Destillats übergeht. Mit kohlensaurem Baryt einige Zeit gekocht oder auch nur geschüttelt, verliert das active destillirte Wasser seine Wirksamkeit auf das Blei; ein Zusatz von 0,006 Proc. und weniger Salpetersäure macht indifferentes Wasser activ, jeder Ueberschuss darüber hinaus indifferent, auch wenn die Salpetersäure lange nicht zur Lösung des etwa gebildeten Bleisalzes ausreicht. Actives Wasser, gleichzeitig mit Ammoniak und Salpetersäure versetzt in sehr kleinen Mengen wie oben, aber im Verhältniss der Aequivalente, so dass sich beide einander genau neutralisiren, blieb in seinen Eigenschaften unverändert. Damit das active Wasser auf das Blei wirken kann, ist der Zutritt der atmosphärischen Luft erforderlich, deren Abschluss auch bei Gegenwart freier Kohlensäure noch ein Hinderniss der Corrosion ist; dagegen scheint die Berührung des Wassers mit

1) Jahresbericht 1858 p. 436; 1861 p. 497; 1863 p. 573; 1865 p. 571.

2) Stalman, Mittheil. für den Gewerbeverein des Herzogth. Braunschweig 1865 p. 85; Dingl. Journ. CLXXX p. 366; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1057; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 265; Chem. Centralblatt 1866 p. 831.

3) Die von Crace-Calvert und Johnson angestellten Versuche über die Einwirkung des Wassers auf Bleiplatten (Jahresbericht 1866 p. 74) sind hier hervorzuheben.



der Luft nicht zu genügen, wenn die Luft frei von Kohlensäure ist. Auch die Berührung des Bleies mit dem Glase hat Einfluss auf die Corrosion des Metalles; als das Blei in ein halb mit activem Wasser gefülltes Becherglas so eingebracht wurde, dass es, statt auf dem Boden zu liegen, frei an einem Seidenfaden unter dem Flüssigkeitsspiegel hing, blieb das Blei eine Woche lang unangegriffen. Die Zusammensetzung der krystallinischen Bleiverbindungen, welche actives destillirtes Wasser hervorruft, ist ausserordentlich schwankend; höchst wahrscheinlich sind dieselben nur Gemenge verschiedener Verbindungen aus Bleioxyd mit Kohlensäure und Wasser.

Roux<sup>1)</sup> stellte Versuche an über die Aufbewahrung des Wassers in Gefässen aus verzinktem und aus reinem Eisenblech. Bringt man Zink in destillirtes luftfreies Wasser, so verändert es sich nicht, wenn die Luft abgeschlossen bleibt. Bringt man aber destillirtes Wasser, welches per Liter 0,15 Grm. Chlornatrium enthält, mit Zink zusammen, so zeigt sich letzteres nach einiger Zeit angegriffen. Da nun das an Bord der Schiffe nöthige Wasser allgemein an Quellen, die in der Nähe der Seeküste entspringen, gefasst wird, und dasselbe daher häufig Chlornatrium enthält, so ist leicht vor auszusehen, dass, wenn dasselbe in verzinkten Eisenblechgefässen aufbewahrt wird, diese von ihm angegriffen werden müssen. Die Mengen von Zinkoxyd, welche, den Ergebnissen der von dem Verf. ausgeführten Analysen zufolge, das in derartigen Gefässen aufbewahrte Wasser enthält, sind so bedeutend, dass solches Wasser zu häuslichen Zwecken ungeeignet ist. Nach der Ansicht aller Chemiker muss Trinkwasser vollkommen klar, durchsichtig, geruchlos, ohne Geschmack, hinlänglich lufthaltig, frei von organischen Substanzen sein, und nicht über 0,30 bis 0,40 Grm. Salze per Liter enthalten. Diesen Bedingungen entspricht aber das in Kästen von verzinktem Eisenblech aufbewahrte Wasser nicht; denn es ist trübe und enthält Zinkoxyd nebst kohlensaurem Zinkoxyd suspendirt, deren Einfluss auf den menschlichen Organismus durchaus nicht gleichgiltig sein kann. Das Zinkoxyd und kohlensaure Zinkoxyd bilden, wenn sie von den Säuren im Magen (Milchsäure, Essigsäure, vom Magensaft oder vom Verdauungsprocesse herrührend) aufgelöst werden, Salze, deren Unschädlichkeit mindestens sehr in Frage zu stellen ist, indem die meisten Zinkpräparate adstringirend, brechenerregend oder ätzend wirken. Zieht man in Erwägung, dass das schwefelsaure Zinkoxyd ein sehr energisches Arzneimittel ist, dass das essigsäure Zinkoxyd adstringirende, das Chlorzink

1) Roux, *Compt. rend.* LXI p. 77; *Dingl. Journ.* CLXXX p. 132; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 304; *Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.* 1866 p. 277; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 828.

kaustische, das salpetersaure Zinkoxyd antiseptische Eigenschaften von seltener Stärke besitzt, so begreift man leicht, dass die gewöhnliche Vorsicht und die Regeln der Gesundheitslehre das Verbot der Verwendung von Wasser, welches den Keim eines Giftes enthalten kann, durchaus nöthig machen. Nach dem Vorschlag des Verf. ist daher die fernere Anwendung von aus galvanisirtem Eisenblech angefertigten Gefässen zur Aufbewahrung des Wassers auf den französischen Kriegsschiffen von dem Marineminister verboten worden. Nachdem die Wasserkästen durch Behandlung ihrer inneren Wandungen mit Salzsäure entzinkt waren, hat der Verf. auch noch eine Untersuchung über die Veränderungen angestellt, welche das Wasser in solchen entzinkten, d. h. in eisenblechernen Kästen erleidet. Er liess drei verzinkte Wasserkästen aufstellen, den ersten mit destillirtem Wasser gefüllt, den zweiten mit Wasser aus einer im Gebiete des Grünsandes entspringenden Quelle, welches 0,097 Grm. Chlornatrium per Liter enthielt und 28 Hydrotimetergrade (Härtegrade nach Clark's Methode)<sup>1)</sup> zeigte, den dritten mit Flusswasser aus der Charente, welches 1,244 Grm. Chlornatrium per Liter enthielt und am Hydrotimeter 180 zeigte. Diese Versuche wurden mit einer Reihe anderer verknüpft, die eine nähere Bestimmung der Einwirkung des Wassers auf gewöhnliches und auf verzinn-tes Eisen zum Zweck hatten.

Vier Monate nach dem Beginne dieser Untersuchungen erkannte der Verf., dass das Eisen der mit Flusswasser und mit destillirtem Wasser gefüllten Kästen weit stärker oxydirt war, als dasjenige der Quellwasser enthaltenden. Diese Erscheinung, durch welche die bei den Versuchen mit den innerlich und äusserlich verzinkten Kästen beobachtete Thatsache bestätigt wird, rührt, was den ersteren Fall betrifft, von der Gegenwart der im Flusswasser in Lösung vorhandenen Salze her, im zweiten Falle von dem Kohlensäuregehalte des destillirten Wassers, welches mit dem an Kalkbicarbonat reichen Wasser der aus dem Grünsande kommenden Quelle dargestellt war. Das in den entzinkten Kästen aufbewahrte Wasser hatte einen solchen Gehalt an Eisenoxyd, dass seine Durchsichtigkeit und Klarheit dadurch beeinträchtigt waren.

Da die Verbindung eines solchen Wassers an Bord von Staatschiffen zu Klagen Anlass geben kann, so würde nach dem Dafürhalten des Verf. die Aufbewahrung des Wassers in eisernen, aussen verzinkten, innen aber verzinn-ten Gefässen zu empfehlen sein. Das Verzinnen dieser Kästen müsste, wie dasjenige der zur Conservirung von Nahrungsmitteln bestimmten Blechbüchsen, in den Seehäfen selbst geschehen. Der Verf. hat sich durch Versuche überzeugt, dass Wasser, welches

1) Jahresbericht 1865 p. 564.



über drei Monate lang in eisernen, aussen verzinkten, innen verzinn-  
 Kästen aufbewahrt worden war, nur kaum wägbare Spuren von Eisen-  
 oxyd enthielt. Im Verlaufe seiner Untersuchungen hat er auch die  
 Ueberzeugung gewonnen, dass zwischen der Menge des Eisenoxyds,  
 das in den mit keinem Metallüberzuge versehenen eisernen Kästen sich  
 bildet, und der Menge desselben, welche sich in den äusserlich verzinkten  
 Gefässen bildet, ein sehr grosser Unterschied besteht. Die  
 letzteren waren aller Wahrscheinlichkeit nach in Folge einer durch das  
 positivere Metall hervorgerufenen elektrochemischen Thätigkeit bedeu-  
 tend geschützt worden. Nach diesen Beobachtungen scheint es rath-  
 lich, die äusserliche Verzinkung der zum Aufbewahren der Wasservor-  
 räthe dienenden eisernen Kästen bei der Marine beizubehalten. Indem  
 nämlich das Zink die Polarität des Eisens modificirt, vermindert es  
 dessen Oxydation. Aeusserlich verzinkte Wasserkästen, welche über  
 ein Jahr lang an einem feuchten Orte in Berührung mit verschieden-  
 artigen Dämpfen aufbewahrt worden waren, hatten keine Veränderung  
 erlitten. Die Anwendung des Zinks ist in jeder Hinsicht derjenigen  
 der Mennige vorzuziehen, mit welcher in mehreren Seehäfen die zur  
 Aufbewahrung des Wassers dienenden Kästen aussen angestrichen  
 werden. Das Vorhandensein dieses gefährlichen Giftes an den Rän-  
 dern der Oeffnungen jener Kästen, sowie der durch Abreiben ent-  
 stehende Farbenstaub bilden eine wirkliche Gefahr für die Gesundheit  
 der Mannschaft.

γ) *Kälte- und Eiszerzeugung.* Wegler <sup>1)</sup> lieferte Beiträge zur  
 Beantwortung der Frage nach zweckmässiger und billiger Eiszerzeu-  
 gung, wobei er die Eismaschine von Carré und Siebe eingehend  
 bespricht.

δ) *Desinfection und gewerbliche Hygiene.* Der von M. v. Petten-  
 koffer <sup>2)</sup> in der Wahl der Desinfectionsmittel eingehaltene Standpunkt  
 ist der, dass er übermangansaures Natron und Chlorkalk verwirft und  
 durch Anwendung sauer reagirender Metallsalze (Eisenvitriol, Mangan-  
 chlorür), Mineralsäuren (schweflige Säure) und Carbolsäure zu verhin-  
 dern sucht, dass die Excremente durch Bildung oder Gegenwart von  
 kohlensaurem Ammoniak, diesem Brut- und Fahrwasser für zahlreiche  
 niedrige organische Gebilde, alkalisch werden, von der Hypothese aus-  
 gehend, dass diese alkalische Reaction, welche die freiwillige Zer-  
 setzung der Excremente stets begleitet, eine der Bedingungen zur Ent-

1) Bericht des Gewerbevereins in Nürnberg 1866 p. 34; Fürther Ge-  
 werbezeit. 1866 p. 43; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 42.

2) Aus v. Pettenkoffer's Abhandlungen über Desinfection in der  
 Beilage zur Augsburger Allgem. Zeit. 1866 No. 35, 36 u. 251 (auszugsweise  
 mitgetheilt in Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 449; Polyt. Notizbl.  
 1866 p. 247; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 286).

wicklung des Cholerakeims in den Excrementen sei. Das Auftreten und die Gegenwart von kohlen saurem Ammoniak bei der Zersetzung der Excremente ist etwas Typisches und hat bisher thatsächlich die Cholera auf allen ihren Verbreitungswegen begleitet. Der Verf. hält es für rationell, das gerade Gegentheil dieses typischen Zustandes durch die Desinfection hervorzurufen und zu sehen, ob sich der Cholerakeim auch dann noch zu entwickeln vermag. Diese Frage kann nur entschieden werden, wenn die Desinfection in einem Orte allgemein, rechtzeitig und bis zum erforderlichen Grade durchgeführt wird.

Trotz der Fürsprache von J. v. Liebig und A. W. Hofmann<sup>1)</sup> haben die übermangansauren Alkalien zu Desinfectionszwecken nicht die Beachtung gefunden, die sie verdienen. Wir nehmen daher die Gelegenheit wahr, eine Abhandlung von C. A. M.<sup>2)</sup> im Auszuge mitzutheilen. Die Anwendung der übermangansauren Salze wurde von verschiedener Seite nicht nur zur Desinfection, sondern überall da anempfohlen, wo es sich darum handelt, der Fäulniss thierischer Stoffe und deren Produkten energisch entgegenzutreten. In der Praxis aber stand der hohe Preis dieser Präparate hindernd im Wege. Es ist das Verdienst des Londoner Fabrikanten H. B. Condy<sup>3)</sup>, die übermangansauren Salze in verschiedenen Zuständen der Reinheit in den Handel gebracht und dadurch ihre Verwendung im Grossen ermöglicht zu haben. In der That liefert diese Fabrik gegenwärtig das übermangansaure Natron, ein Präparat, welches noch vor wenigen Jahren in den chemischen Laboratorien eine Seltenheit war, tonnenweise auf den Weltmarkt. Auch einige deutsche Fabriken, so die chemische Fabrik zu Heufeld bei München, ferner Kunheim & Comp. in Berlin, haben sich mit der Darstellung der genannten chemischen Verbindung befasst. Ehe wir auf die Anwendung dieses Präparats zum Zweck der Desinfection näher eingehen, müssen wir einige allgemeine Betrachtungen über die zur Zeit in Anwendung kommenden Desinfectionsmittel vorausschicken. Diese Stoffe lassen sich (nach A. W. Hofmann) einteilen: in geruchzerstörende (desodorisirende), fäulniss- und gährungswidrige (antiseptische) und in oxydirende Mittel. Zu der ersten Classe gehören jene Körper, welche mit den bei der Fäulniss auftretenden übelriechenden flüchtigen Stoffen Verbindungen eingehen, wodurch die weitere Verbreitung jener stinkenden Gase verhindert wird. Es gehören dahin vornehmlich die Metallsalze, wie Eisenvitriol, Zinkvitriol, Manganchlorür u. s. w., welche die gasförmigen Entwicklungen: Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium u. s. w. fesseln. Die

1) Jahresbericht 1863 p. 576.

2) Allgem. Zeitung, Beilage 1866 1. Sept. Nr. 244 p. 4015.

3) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries London 1863 p. 108 (Monit. scientif. 1865 p. 125).



antiseptischen Mittel, wie das Kreosot, die Carbolsäure (oder Phenylsäure), das Benzol, besitzen die Eigenschaft, die Gährung und Faulniss mehr oder weniger zu verlangsamen oder vollständig aufzuhalten. Sie zerstören jedoch nicht die schon vor ihrer Einwirkung gebildeten Zersetzungsprodukte, und wirken also auch nur insofern geruchzerstörend, als sie durch den ihnen selbst eigenen Geruch den Gestank verdecken, welchen die zu desinficirende Materie von sich giebt.

Weit energischer als die beiden erwähnten Classen wirken die oxydirenden Mittel. Sie beschleunigen den Faulniss- oder Gährungsprocess, bei welchem immer eine langsame Oxydation stattfindet, durch reichlichere Sauerstoffzufuhr, verhindern die Bildung von Zwischenprodukten, sowie die Entwicklung organisirter Keime und führen die in Faulniss begriffenen Materien sofort in unschuldige Produkte über. Je nach der Art, in welcher diese letzteren Mittel wirken, könnte man sie noch weiter eintheilen in solche, die mit Hülfe des Sauerstoffs der Luft arbeiten, und in solche, welche den Sauerstoff entweder selbst liefern oder durch Zersetzung anderer sauerstoffhaltiger Körper beschaffen. Zu den ersteren lassen sich rechnen die porösen Oxydationsmittel, wie die Kohle, der Torf. Sie wirken oxydirend durch die ihnen eigenthümliche Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft in ihren Poren zu condensiren (wie dies auch der Platinschwamm thut) und ihn wieder auf andere oxydationsfähige Körper zu übertragen. Zu den letzteren gehören die salpetrige Säure und die schweflige Säure, vor Allem aber das Chlor (als freies Chlor oder als unterchlorige Säure) und die Uebermangansäure.

Wir können je nach der Natur der zu desinficirenden Materien häufig das eine oder andere Mittel mit Vortheil anwenden. In allen den Fällen aber, wo es sich darum handelt, die schädlichen Einflüsse jener Auswurfstoffe zu beseitigen, welche bei ansteckenden Krankheiten von der Natur der Cholera, des gelben Fiebers u. s. w. producirt werden, dürfen wir nur die letztgenannten wählen. Denn obgleich die Natur dieser Krankheiten noch nicht aufgeheilt ist, so hat doch die Erfahrung so weit der Wissenschaft vorgearbeitet, dass man mit Sicherheit annehmen muss: die Uebertragung dieser Krankheiten erfolge durch einen materiellen lebensfähigen Keim, welcher in den Ausleerungen der Kranken enthalten ist und durch sie weiter verbreitet wird. Wollen wir dieser Ausbreitung energisch entgegenreten, so dürfen wir nicht blos die Desinfectionsmittel anwenden, durch welche übelriechende Effluvia der in Zersetzung begriffenen Ausleerungsstoffe dem Geruch- und Athmungsorgan entzogen oder durch welche die schädlichen Stoffe eingehüllt werden. Es müssen vielmehr jene Mittel gewählt werden, welche vermögen, die in Zersetzung begriffenen Stoffe in unschädliche Oxydationsprodukte überzuführen und die in ihnen enthaltenen Lebens-

keime der Krankheit zu zerstören. Die Erfahrung hat gezeigt, dass wir nur wenige Stoffe zur Verfügung haben, welche allen diesen Anforderungen genügen. Es sind, neuesten Beobachtungen zufolge, nur das Chlor und die Uebermangansäure. Die chemische Wirkung beider Substanzen ist im Grunde dieselbe: in beiden Fällen ein Oxydationsprocess. Der Verlauf dieses Processes jedoch ist verschieden; denn während das Chlor eine *secundäre* Wirkung ausübt, indem es Wasser zersetzt und dadurch oxydirt, wirken die übermangansäuren Salze *direct* durch einfache Abgabe von nicht weniger als drei Achteln des in ihnen selbst enthaltenen Sauerstoffs. Die Desinfection durch die chlorliefernden Mittel (Chlorkalk, Chlorwasser, Javelli'sche Lauge) ist häufig mit Vortheil anwendbar. Aber die unangenehme Wirkung des Chlors auf die Geruchs- und Athmungsorgane tritt ihrer Anwendung zur Desinfection menschlicher Auswurfstoffe in Krankenzimmern und überhaupt in geschlossenen Räumen hindernd entgegen. Die übermangansäuren Salze wirken noch weit kräftiger oxydirend, ohne dabei die erwähnten Nachtheile an sich zu haben. Sie wirken in saurer, alkalischer oder neutraler Lösung gleich energisch, sind geruchlos, nicht flüchtig, lassen sich in wässriger Lösung anwenden und dadurch gleichförmig, wie man will (also auch über die Auswurfstoffe), vertheilen. Sie üben endlich auf den thierischen Organismus keinerlei schädliche Wirkung aus. Das Gesagte bestätigt die Wichtigkeit der übermangansäuren Salze als Desinfectionsmittel. In England werden denn auch, seitdem es gelungen ist, Lösungen von rohem übermangansäurem Natron in billiger Form herzustellen, solche in grossem Umfange angewendet. Auch in den Hospitälern und in vielen Privatwohnungen Berlins und in vielen preussischen Militärlazarethen wird ein von W. Kühne in Berlin empfohlenes Gemisch einer Lösung von übermangansäurem Natron und schwefelsäurem Eisenoxyd (welches ebenfalls in der Kunheim'schen Berliner Fabrik bereitet wird) mit ausserordentlich günstigem Erfolge benutzt. Die Art der Anwendung dieses Desinfectionsmittels ist höchst einfach. In Abtritte, welche von vielen Personen benutzt werden, giesst man von der besagten Lösung so viel, dass auf jede Person täglich etwa ein mittelgrosses Weinglas voll kommt, mit wenigstens der zehnfachen Menge Wassers verdünnt. In Nachtstühlen, Closets oder in den Gefässen, welche Erbrochenes aufnehmen sollen, lässt man auf dem Boden stets eine etwa 2 Zoll hohe Schicht Wasser stehen, und in dieses giesst man unmittelbar vor dem Gebrauche ein Weinglas voll des Präparats. Die dadurch erzielten Resultate sind ausserordentlich günstig. Bei Pissoirs an Eisenbahnstationen, in grossen öfen u. s. w. wird die Lösung, mit zehnfacher Menge Wassers t, mittelst einer Handspritze an die zu desinficirenden Wände



So viel von der Anwendung der *rohen* übermangansäuren Salze zum Zweck der Desinfection thierischer Auswurfsstoffe. Nicht minder als für diesen Zweck ist die Anwendung der *reinen* übermangansäuren Salze da angezeigt, wo man einem am lebenden Organismus stattfindenden *abnormen* Zersetzungsprocess entgegenzutreten will. Zur Geruchlosmachung eiternder Wunden und Geschwüre, zur Desinfection von Leichen und anatomischen Präparaten eignet sich das Präparat in ausgezeichnete Weise. In England und neuerlichst auch in einigen preussischen Hospitälern werden Lösungen von reinem übermangansäurem Natron zum Auswaschen übelriechender Wunden häufig verwendet. Einige englische Aerzte haben sogar versucht, feingepulvertes übermangansäures Natron direct mittelst Streubüchsen in eiternde Wunden einzustreuen. Die erzielten Resultate sollen überraschend gewesen sein. Auf dem Toilettetische der englischen Damen fehlt nur selten noch eine Flasche, worin sich eine schön violette Flüssigkeit bemerklich macht. Dies ist „*Condy's liquid*“, und nichts Anderes, als eine Lösung von reinem übermangansäurem Natron. Einige Tropfen derselben in ein Glas Wasser geträpfelt färbt dasselbe purpurroth und dient als Spülwasser des Mundes, aus dem es sofort jeden fremdartigen Geruch und Geschmack hinwegnimmt. Dem Raucher dient es als willkommenes Mittel, sich von dem unleidlichen Rest seines Genusses zu befreien. Der Wein- und Theeprüfer besitzt in diesem merkwürdigen Präparat einen sichern Stoff, um seine Geschmacks- und Geruchsorgane für jede neue Beobachtung zu reinigen und zu schärfen. Eine ebenfalls verdünnte Lösung des übermangansäuren Natrons dient als bestes Mittel zur Reinigung und Geruchlosmachung jener Körpertheile, die der Schweissabsonderung vornehmlich unterworfen sind. Dem Arzte, der sich nach einer Operation oder Section die Hände desinficiren will, ist es als ausgezeichnetes Mittel zu empfehlen. Es befreit ihn von der Nothwendigkeit, sich des Chlorkalks zu bedienen, dessen Geruch ja selbst unangenehm haftet. Es ist übrigens zu bemerken, dass bei allen diesen Reinigungsoperationen die gleichzeitige Anwendung von Seife zu vermeiden ist. Sie würde durch das Präparat ebenfalls eine Zersetzung erleiden. Ausser diesen verschiedenen Applicationen des übermangansäuren Natrons, welchen sich ohne Zweifel noch viele andere anreihen werden, ist hier nur noch eine zu erwähnen, nämlich seine Benutzung, um verdorbenes, faulendes, organische Substanzen enthaltendes Wasser wieder geniessbar zu machen. Wenngleich diese Anwendung nur von untergeordneter Bedeutung ist, so mag es doch für manchen, der in südlichen wasserarmen Gegenden reist, ein willkommenes Mittel sein. Die rothe Lösung des übermangansäuren Natrons so lange langsam dem zu reinigenden Wasser zugesetzt, bis sie nicht mehr durch die im Wasser enthaltenen organischen Materien entfärbt

wird, macht das Wasser trinkbar, sobald sich das gebildete braune Manganoxyd abgesetzt hat.

M. v. Pettenkofer<sup>1)</sup> spricht sich entschieden gegen die Anwendung der übermangansäuren Salze als Zerstörungsmittel der Cholerakeime aus, worauf (vom Verf. der vorhergehenden Notiz) eine Entgegnung erfolgt, die von v. Pettenkofer (einenkend) beantwortet wird.

Wiederhold<sup>2)</sup> empfiehlt in einer trefflichen Abhandlung über Desinfection und Desinfectionsmittel die Zerstörung der Cholerastühle durch ein Gemenge von Salzsäure mit chlorsaurem Kali. Der Verf. empfiehlt ferner einen öftern Anstrich der Zimmer mit Kalk während einer Epidemie, spricht sich dagegen im Allgemeinen gegen den Eisenvitriol aus, „da seine Anwendung doch keine genügende Sicherheit biete.“ Weit empfehlenswerther sei die Carbonsäure, welche namentlich im Gemisch mit Schwefelsäure eine ausserordentlich fäulniswidrige Kraft besitzt. Man wendet die Carbonsäure entweder in der Art an, dass man gewisse poröse Körper, wie Torfpulver, Sägespähne, Kohlenstaub von Braunkohlen etc., mit dem Säuregemisch übergiesst und die Masse tüchtig durcharbeitet, oder indem man eine geeignete Mischung von Carbonsäure und Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und dieses über die zu desinficirenden Excremente giesst. Wenn irgend ein chemisches Mittel zur Desinfection eines Canalsystems, welches keine Spülvorrichtungen besitzt, gewissermaassen provisorisch, bis letztere eingerichtet sind, in Anwendung gebracht werden soll, so verdient die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Carbonsäure vor allen anderen den Vorzug, und zwar, weil sich ihre Wirkung nicht blos auf den Ort erstreckt, wo die Lösung unmittelbar sich befindet, sondern der Geruch des sauren Carbolwassers verbreitet sich weithin, und man kann wol mit Recht annehmen, dass die Carbonsäure ebenso wie beim Räucherungsprocess auch hier ihre Wirksamkeit entfaltet. Der Verf. hebt endlich hervor, dass (in Cassel) die zu Staub zerfallene Braunkohle, vitriolescirten Schwefelkies enthaltend, ebenso wie die Braunkohlensasche als Desinfectionsmittel für Senkgruben und Kübel Beachtung verdiene.

Auch J. Fuchs<sup>3)</sup> verbreitet sich in einem längern Artikel über Desinfection. Ebenso Ritter<sup>4)</sup> (in Rottenburg) und Letheby<sup>5)</sup>

1) Beilage zur Augsburger Allgem. Zeit. 1866 No. 251 u. ff.

2) Wiederhold, Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1866 No. 49 p. 836—842.

3) J. Fuchs, Breslauer Gewerbebl. 1866 p. 45; Polyt. Notizbl. 1866 p. 289.

4) Ritter, Württemberg. Gewerbebl. 1866 No. 36 p. 341—345.

5) Letheby, Chemical News 1866 No. 366 p. 267.



(Health Officer of the City of London). Fr. Ilisch beschreibt in seiner Schrift „Ueber das Cholera-Contagium“ (St. Petersburg 1866) die Resultate ausgedehnter Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Desinfectionsmittel. Clemens <sup>1)</sup> (in Frankfurt a. M.) empfiehlt folgendes Desinfectionsmittel der Luft: 2 Gewichtstheile concentrirte Auflösung von Kupferchlorid, 1 Th. Chloroform und 48 Th. Weingeist werden in eine gewöhnliche gläserne Spirituslampe mit Baumwolldocht gefüllt und letzterer angezündet. Sofort entwickeln sich Chlorkupferdämpfe, welche einen geschlossenen Raum von 16 Quadratfuss und 26 Fuss Höhe in 5 Minuten so anfüllen, dass alle darin befindlichen Stoffe damit imprägnirt werden und es lange Zeit bleiben. Stellt man solche Lampen in die Gänge, Treppenhäuser etc., so kann sich kein Miasma bilden; werden dann noch die Auswurfstoffe sorgfältig mit Eisenvitriollösung desinficirt, so wird der Krankheit vollständig der Boden genommen. Fitzgerald <sup>2)</sup> will zu gleichem Zwecke salpetrige Säure verwenden, die abwechselnd 1 Atom Sauerstoff an oxydirbare Stoffe, wie die in der unreinen Atmosphäre befindlichen schädlichen Verbindungen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel abgeben und sofort wieder diesen Sauerstoff durch Aufnahme aus der Atmosphäre ersetzen soll. Pelouze <sup>3)</sup> empfiehlt das Naphthalin zur Desinfection zu verwenden.

Ueber Ventilation bewohnter Räume sind im Laufe des Jahres 1866 mehrere beachtenswerthe Abhandlungen erschienen, so von Varrentrapp <sup>4)</sup>, von M. v. Pettenkofer <sup>5)</sup>, von Barry <sup>6)</sup> und von Lemaistre <sup>7)</sup>. H. v. Schlagintweit <sup>8)</sup> hat einen Apparat zur Ventilation der Eisenbahnwaggons construirt, welchen er Zephyrorophor nennt.

1) Clemens, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 268.

2) Fitzgerald, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 348.

3) Pelouze, Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 351.

4) Varrentrapp, Mittheil. für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1865; 1866 p. 1—27.

5) M. v. Pettenkofer, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 465.

6) Barry (Edmund's Ventilationssystem), Civil Engin. and Archit. Journ. May 1866 p. 124; Polyt. Centralbl. 1866 p. 837.

7) Lemaistre, Dingl. Journ. CLXXXI p. 491.

8) H. v. Schlagintweit, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 340.

## VI. Gruppe.

# Technologie der Gespinnstfasern.

(Flachs, Baumwolle, Wolle, Seide, Farbstoffe — chemische, vegetabilische und animalische — Färberei, Zeugdruck, Papierfabrikation.)

## Flachs und Baumwolle.

R. Böttger<sup>1)</sup> theilt ein neues (und ganz vortreffliches) Verfahren mit, Baumwolle in leinenen Geweben nachzuweisen. Dasselbe ist auf eine einfache Farbenreaktion basirt. Taucht man nämlich einen 12—15 Centim. langen und ca. 3 Centim. breiten, auf drei seiner Seitenkanten bis auf 0,8 Centim. ausgezupften Leinwandstreifen zur Hälfte in eine verdünnte alkoholische Lösung von Anilinroth, sogenanntem Fuchsin (bestehend aus 0,5 Grm. krystallisirtem Fuchsin und 64 Grm. 80proc. Alkohol), und legt ihn nach sorgfältigem Auswaschen mit gewöhnlichem Quellwasser, bis dieses ungefärbt davon abläuft, 1 bis höchstens 3 Minuten in ein mit gewöhnlichem Salmiakgeist (Ammoniakflüssigkeit) angefülltes Porcellanschälchen, so sieht man in wenig Augenblicken an den ausgezupften Stellen des Streifens den rothen Farbstoff allmählig von den Baumwollfäden verschwinden, während die Leinenfäden gefärbt bleiben. Die einzelnen Baumwollfäden erscheinen mithin in kurzer Zeit weiss (in welcher Anzahl und wo sich dieselben auch in dem Streifen vorfinden mögen), die Leinenfäden dagegen schön rosaroth. Will man einen Streifen mit solch auffallendem Farbencontraste vielleicht längere Zeit aufbewahren, so thut man gut, ihn nicht austrocknen zu lassen, sondern nach oberflächlichem Abwaschen mit Wasser in eine verdünnte Lösung von

1) R. Böttger, Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1864—65 p. 10; Polyt. Notizbl. 1865 p. 1; Dingl. Journ. CLXXV p. 223; Chem. Centralbl. 1865 p. 320; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 239.



Soda (auf 250 Kubikcentim. [ $\frac{1}{4}$  Liter] Wasser ca. 15 Grm. Soda) einzulegen. — Bei dem hier mitgetheilten Verfahren ist es ganz gleichgültig, ob man den zu prüfenden Leinwandstreifen zuvor durch Auswaschen mit Seifenwasser entschlichtet oder nicht.

Ueber Flachsvorbereitungsmaschinen haben Greenwood<sup>1)</sup> und Dickson<sup>2)</sup> Mittheilung gemacht.

Finger<sup>3)</sup> (in Liegnitz) giebt gelegentlich eines Berichts über die internationale Ausstellung in Dublin 1865 eine eingehende Schilderung der irischen Flachsindustrie (Anbau des Flachses, Flachsbereitung, Spinnerei und Weberei, Bleicherei und Appretur, letzte Zurichtung der Gewebe).

### Wolle.

Zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle in Geweben und Garnen versuchte C. Liebermann<sup>4)</sup> Fuchsin, aber ohne Erfolg, da sich im dichten Gemisch des Gewebes die Baumwollfaser stets zugleich mit der Wolle anfärbt. Dagegen empfiehlt er folgendes Verfahren: Filtrirt man von der farblosen Flüssigkeit, die man durch Kochen von Fuchsinlösung mit Alkalilauge erhält, den dabei gebildeten Niederschlag ab und taucht in dieselbe, womöglich in der Wärme, einige Secunden lang ein Gewebe von Wolle und Baumwolle, so bleibt es ganz farblos; wirft man nun die Probe in ein Gefäß mit kaltem Wasser und spült sie gut, so färbt sich die Wolle roth, sobald das Alkali ausgewaschen ist, ohne dass die Baumwolle die mindeste Färbung annimmt. Nach dem Trocknen kann man in einem gemischten Gewebe jeden einzelnen Faden bequem mit bloßem Auge verfolgen; da man bis zur höchsten Intensität des Fuchsins ausfärben kann, so ist diese Methode auch meist noch für gefärbte Garne anwendbar. — Die farblose Rosanilinlösung bereitet man einfach, indem man einige Gramm Fuchsin in einer Unze Wasser kochend löst und immer kochend tropfenweise Kali- oder Natronlauge bis zur Entfärbung der Flüssigkeit zusetzt. Die filtrirte Lösung, aus der sich beim Er-

1) Greenwood, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 507; Polyt. Centrbl. 1866 p. 689; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 142.

2) Dickson, Dingl. Journ. CLXXXII p. 96; Polyt. Centrbl. 1866 p. 1047; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 264.

3) Finger, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1866 p. 101; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 56.

4) C. Liebermann, Dingl. Journ. CLXXXI p. 133; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 167; Bullet. de la société chim. 1866 Dec. p. 506; Würtemberg. Gewerbebl. 1866 p. 300; Gewerbebl. für Kurhessen 1866 p. 893; Polyt. Centrbl. 1866 p. 1232; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 326; Polyt. Notizbl. 1866 p. 257.

kalten Krystallfitter von Rosanilin absetzen, hält sich in einem verkorkten Fläschchen beliebig lange und braucht bei neuer Benutzung nur erwärmt zu werden, obgleich auch das nicht unumgänglich nöthig ist. — Seide verhält sich der Wolle, Leinwand und andere vegetabilischen Fasern verhalten sich der Baumwolle gleich.

In dem Schafwollschweisse hatte Chevreul 1856 <sup>1)</sup> bereits das Vorhandensein von 29 verschiedenen Körpern nachgewiesen, von denen zahlreiche Säuren sind, deren grösster Theil an Kali gebunden ist, während die übrigen mit Ammoniak, Kalk, Magnesia, Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd verbunden sind. Kürzlich nun hat Chevreul <sup>2)</sup> im Wollschweiss eine neue Säure entdeckt, welche er Elinsäure nennt. Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und besitzt ein etwas grösseres spec. Gewicht als Wasser. Sie ist ungefärbt, röthet Lackmus, ist in reinem Wasser ganz oder beinahe unlöslich, löst sich aber in manchen verdünnten Säuren und sehr leicht in Aether und absolutem Alkohol. Elinsaurer Baryt ist in einer gewissen Menge Wasser löslich; allein diese Lösung trübt sich beim Verdünnen und setzt an den Wänden des Gefässes eine firnisähnliche Masse ab; sie zeigt dann saure Reaktion, enthält aber noch Baryt, ist also ein saures elinsaures Salz. Die Elinsäure ist mithin eine der Oläinsäure ähnliche Fettsäure, welche mit Baryt eine in Wasser lösliche Verbindung bildet, wogegen der oläinsäure Baryt unlöslich ist. Die Lösung des elinsäuren Baryt wird durch überschüssiges Wasser ebenso zersetzt, wie die löslichen Salze der Stearinsäure (Palmitinsäure), welche sich unter gleichen Umständen ebenfalls in saure Salze umwandeln. Von Alkohol wird der elinsäure Baryt gelöst. Durch Aether dagegen scheint die Neutralität dieses Salzes verändert zu werden, indem dieses Reagens eine im Verhältniss zur Base grössere Säuremenge löst, als dem neutralen Salze entspricht.

G. E. Donisthorpe <sup>3)</sup> construirte einen Wollschweissapparat zum Entfetten der Wolle <sup>4)</sup>. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Beschreibung des in England patentirten Apparates.

1) Jahresbericht 1856 p. 294.

2) Chevreul, Compt. rend. LXII p. 1015; Dingl. Journ. CLXXXI p. 480; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 418.

3) G. E. Donisthorpe, London Journ. of arts 1866 April p. 210; Dingl. Journ. CLXXX p. 430.

4) Jahresbericht 1856 p. 293.



## Seide.

Um Wolle in Seidenzeug und Seidengarn nachzuweisen, schlägt der Monit. scientif. <sup>1)</sup> vor, die zu prüfenden Fasern in Natronplumbat zu tauchen; die Wollfaser, weil schwefelhaltig, nimmt eine schwarze Färbung an, während die Seidenfäden keine Färbung erleiden <sup>2)</sup>. Zu gleichem Zwecke, namentlich zur Trennung der Seide und Wolle benutzt Barreswil <sup>3)</sup> den Umstand, dass Seide in concentrirter Salpetersäure löslich ist, Wolle aber nicht. Besteht bei einem Gewebe der Schuss aus Wolle und die Kette aus einer Mischung von Wolle und Florettseide, was man mittelst des Mikroskops erkennt, so sondert man die Kettenfäden von den Schussfäden, behandelt beide für sich nach einander mit Salpetersäure, Ammoniak und Wasser und wiederholt der Sicherheit wegen diese Behandlung noch einmal. Der Gewichtsverlust der Schussfäden besteht aus Appretur, Farbstoff etc., der der Kettenfäden ausserdem noch in Seide. Die Menge der letzteren erfährt man, indem man von dem Gewichtsverluste der Kettenfäden verhältnissmässig soviel abzieht, als dem Gewichtsverluste der Schussfäden entspricht. Leichter und besser gelingt diese Trennung, wenn man der Probe vorher Farbstoff und Appretur durch Behandlung mit Wasser, verdünnter Säure, schwachem Alkali, Alkohol und Aether soviel als möglich entzieht.

E. Péligot <sup>4)</sup> hat seine im Jahre 1851 <sup>5)</sup> begonnenen Untersuchungen über die Seidenraupe fortgesetzt. Die Versuche sind physiologischer Art und ohne vorläufige Bedeutung für die Technologie. Ueber die Krankheit der Seidenraupen <sup>6)</sup> sind im Laufe des Jahres 1866 mehrere Arbeiten erschienen, so im Dingl. Journal von Paris <sup>7)</sup> und von Graz <sup>8)</sup> aus, ferner von Pasteur und Béchamp <sup>9)</sup> und von Joly <sup>10)</sup>.

1) Monit. scientif. 1866 p. 846; Bullet. de la société chim. 1866 Dec. p. 506.

2) Dieses von Lassaigne herrührende Verfahren ist bereits in P. Bolley, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 3. Auflage 1863 p. 493, beschrieben. D. Red.

3) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 228.

4) E. Péligot, Compt. rend. LXI p. 866; Monit. scientif. 1865 p. 1101; Dingl. Journ. CLXXXII p. 411; Bullet. de la société chim. 1866 II p. 83.

5) Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1851 p. 582; 1852 p. 699.

6) Jahresbericht 1855 p. 292; 1856 p. 298.

7) Dingl. Journ. CLXXVII p. 330; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1598.

8) Dingl. Journ. CLXXVII p. 332; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1599.

9) Monit. scientif. 1866 p. 782.

10) Monit. scientif. 1866 p. 884.

Kestner<sup>1)</sup> berichtet über den japanesischen Seiden-  
spinner (*Yama-mai*), Smerczek<sup>2)</sup> über Seidenspinnma-  
schinen und Abhaspeln der Cocons.

Produktion an Rohseide. Dieselbe beträgt nach  
O. Hausner<sup>3)</sup> in Europa 13,851,000 Kilogr. (= 277,000 Ctr.),  
davon kommen auf

Italien . . . . .	7,200,000 Kilogr.
Frankreich . . . . .	2,750,000 "
Spanien . . . . .	1,500,000 "
Oesterreich (vor 1866!) . . . . .	1,330,000 "
Griechenland . . . . .	428,000 "
Russland . . . . .	300,000 "
Portugal . . . . .	160,000 "
Türkei . . . . .	145,000 "
Schweiz . . . . .	30,000 "
Deutschland und Preussen	8000 "

## Farbstoffe, Färberei und Zeugdruckerei.

### a) Farbstoffe und Farbmaterien.

#### Theerfarbstoffe.

Das Referat über die dem Theer entstammenden Farbstoffe zer-  
fällt in folgende Abtheilungen: a) *Darstellung der Roh- und Zwischen-*  
*produkte* (Benzol, Nitrobenzol, Anilin); b) *Anilinroth*; c) *Anilinviolett*;  
d) *Anilinblau*; e) *Anilingelb*; f) *Anilinbraun*; g) *Anilinschwarz*; h) *Naph-*  
*tylfarben*; i) *Farbstoffe aus Carbonsäure*; k) *Untersuchung zur Kenntniss*  
*der Theerfarben*; l) *Prüfung des Anilinöles etc.*; m) *Anwendung in der*  
*Färberei und im Zeugdrucke*; n) *Patente und Processe*; o) *Literatur über*  
*Anilinindustrie.*

a) *Darstellung der Roh- und Zwischenprodukte.* R. Brimmeyr<sup>4)</sup>  
verbreitet sich über die technische Darstellung von Anilin  
in folgender Weise: Von allen in Vorschlag gebrachten Methoden zur  
Darstellung von Anilin hat sich die von Béchamp allein erhalten und  
als praktisch bewährt; alle anderen leiden an den Uebeln der Unzu-  
verlässigkeit und des zu hohen Preises der Chemikalien. Das von  
Kremer<sup>5)</sup> angegebene Verfahren allein besitzt einen reellen Werth

1) Bullet. de la société industr. de Mulhouse 1866 Mai p. 221; Poly-  
Centralbl. 1866 p. 1260.

2) Poly. Centralbl. 1866 p. 1266.

3) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa, 1865 Bd. II p. 204.

4) R. Brimmeyr, Dingl. Journ. CLXXIX p. 396; Poly. Centralbl.  
1866 p. 541; Chem. Centralbl. 1866 p. 660; Deutsche Industriezeit. 1866  
p. 115.

5) Jahresbericht 1863 p. 604.



und könnte da in Anwendung kommen, wo es gelänge, Zinkstaub nicht allein wohlfeil darzustellen, sondern auch nachher wieder zu verwerthen; bis jetzt ist es aber nicht gelungen, dem Zinkstaub seines immerhin hohen Preises wegen Eingang in die Anilinfabriken zu verschaffen. Die Reaktion zwischen Zinkstaub und Nitrobenzol brachte den Verf. auf den Gedanken, sie auch auf Eisen anzuwenden, und es ist ihm wirklich gelungen, vermittelst Eisen ohne Beihilfe der theuren Essigsäure die Reduktion des Nitrobenzols zu vollführen. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen soll nach *Kremer* ebenso gut, jedoch langsamer wirken wie Zinkstaub; es ist jedoch praktisch ziemlich schwierig zu erzeugen und daher zu kostspielig. Besser bewährt sich gröbliches Pulver von Eisen oder sogar Gusseisen, welches verhältnissmässig billig ist oder erhalten werden kann. Dem Verf. gelang die vollständige Reduktion noch sehr gut mit Pulver, das durch ein Sieb von  $\frac{9}{10}$  Millimeter Maschenöffnung geschlagen worden. Wenn man bedenkt, dass durch den Wegfall der Essigsäure wenigstens 10 Proc. an den Herstellungskosten des Anilins gespart werden, so ist dieses Verfahren für den fabrikmässigen Betrieb gewiss beachtenswerth. Versuche sowol im Laboratorium mit kleineren Mengen Material, als auch im grösseren Maassstabe bis zu 40 Pfd. Nitrobenzol, haben dem Verf. stets ein vollkommen reines Produkt geliefert, welches der Rectification nicht bedurfte. Die Art der Anwendung des Eisens (welche der Verf. als sein Eigenthum am 8. März 1864 bei der Lyoner Handelskammer als versiegeltes Packet deponirte) bedingt allein den Erfolg. Folgende zwei Versuche dürften zum besseren Verständniss des Verfahrens beitragen und dessen praktischen Werth einleuchtender machen.

In einem ersten Versuche erhielt der Verf. aus 20 Pfd. Nitrobenzol und 15 Pfd. Eisenpulver, nachdem beide Stoffe mit angesäuertem (2 bis 2,5 Proc. Salzsäure vom Gewichte des Nitrobenzols) Wasser während zwei Tagen in Berührung geblieben, durch Destillation 11,96 Pfd. Anilin, welches durch etwas Kochsalz leicht vom Wasser getrennt werden konnte. Folgendes sind die Resultate einer fraktionirten Destillation:

Anilin gesammelt bei	185°	5 Proc.
" " von 185—190°	49,6	"
" " " 190—195°	26,4	"
" " " 195—200°	9,6	"
" " " 200—210°	4,8	"
" " Rückstand	4,8	"
Brennmaterial (Steinkohlen)	100 Pfd.	

Bei einem anderen Versuche wurden 40 Pfd. Nitrobenzol (daselbe wie oben) und 60 Pfd. Eisenpulver unter Zusatz von angesäuertem Wasser in derselben Retorte während drei Tagen in Digestion gelassen. Durch Destillation mit 160 Pfd. Brennmaterial (Steinkohlen) wurden

24 Pfd. Anilin erhalten, dessen Zusammensetzung sich wie folgt ergab:

Wasser . . . . .	3 Proc.
Anilin gesammelt bei 182°	5 "
" " von 182—185°	9 "
" " " 185—190°	57 "
" " " 190—195°	18 "
" " " 195—200°	8 "

Wie man sieht, ist das Verfahren, was Quantität des erhaltenen Produktes betrifft, sehr befriedigend, indem in der Technik wol selten mehr als 60 Proc. vom angewendeten Nitrobenzol an Anilin gewonnen werden. In Bezug auf Qualität wurde das Anilin eben so gut befunden als das nach dem gewöhnlichen Béchamp'schen Verfahren dargestellte, wie die aus demselben bereitete Fuchsin schmelze colorimetrisch zur Genüge bewies.

J. Th. Coupier (in Poissy), welcher schon im vorigen Jahre<sup>1)</sup> Notizen über die Theerfarbenfabrikation gab, knüpft daran weitere Mittheilungen<sup>2)</sup>. Der Einführung des Anilinrothes in die Industrie folgten sofort zahlreiche Verbesserungen in dessen Darstellung; der Ertrag der Rohsubstanz an Farbstoff stieg rasch von 2 auf 20, selbst 25 Proc. Bis in die letzte Zeit wurde dieser Procentsatz selten erreicht, namentlich in Frankreich, wo ein für die Concessionäre wie für die Industrie gleich unglückseliges Monopol die Forschungen hemmte. Die meisten Vervollkommnungen sind in der Behandlung des käuflichen Anilins behufs der Gewinnung des Farbstoffs gemacht worden, sehr wenige beziehen sich auf die Verbesserung der Aniline, Nitrobenzole und des käuflichen Benzols. Und doch war lange bekannt, dass die im Handel vorkommenden Benzole sehr complicirte Produkte sind, eine grosse Zahl verschiedener Kohlenstoffverbindungen und diese nie in denselben Verhältnissen enthalten. Die aus diesen Benzolen dargestellten Aniline müssen also eine höchst schwankende Zusammensetzung haben und bei der Darstellung der Farbstoffe sehr ungleichmässige Resultate geben. In Folge dieses Umstandes suchte der Verf. zur Reinigung des Benzols ein Mittel zur Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe aufzufinden, aus denen dasselbe besteht. Das käufliche Benzol wird aus den bei der Destillation des Steinkohlentheeres gewonnenen leichten Oelen dargestellt. Dieselben enthalten ausserdem Basen und Carbonsäure, zu deren Ent-

1) Jahresbericht 1865 p. 595.

2) J. Th. Coupier, Bullet. de la société ind. de Mulhouse XXXVI 1866 p. 260; Bullet. de la société chim. 1866 Dec. p. 500; Monit. scientif. 1866 p. 596; Dingl. Journ. CLXXXI p. 385; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 424.



fernung sie wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure und Aetznatron gewaschen werden, worauf sie einer fractionirten Destillation unterworfen werden. Das hierbei zwischen 80 und 130° C. übergehende Produkt wird für sich aufgefangen und bildet den Rohstoff für die Anilinfabrikation. Es ist nothwendiger Weise verschieden zusammengesetzt, je nach den verschiedenen Steinkohlen und der Destillationsmethode. Einige Fabrikanten stellen durch nochmalige Destillation dieser Oele ein weisseres und besser aussehendes Produkt dieser Oele dar, welches aber ebenso wenig eine feste Zusammensetzung besitzt. In allen Fällen ist das käufliche Benzol in ausserordentlich schwankenden Verhältnissen zusammengesetzt aus einem sehr leichten, bei unter 70° destillirendem Produkt von knoblauchartigem Geruch, Benzol, das bei 80—91° C. destillirt, Toluol, das bei 110—111° C., Xylol, das bei 128—130°, Cumol, das bei 151° und Cymol, das bei 175° C. destillirt, ausserdem enthält es stets mehr oder weniger Naphthalin und andere feste Kohlenstoffverbindungen, die bei der Destillation in Folge ihrer grossen Löslichkeit in den leichten Oelen mitgerissen werden; die vorherrschenden Bestandtheile sind Benzol und Toluol. Obgleich die erwähnten Kohlenwasserstoffe ziemlich verschiedene Siedepunkte haben, so gehören sie doch alle einer und derselben chemischen Familie an, sind ähnlich zusammengesetzt und im spec. Gewicht sehr wenig verschieden; die Kraft, durch welche sie in einander gelöst gehalten werden, ist daher sehr gross und man kann sie durch fractionirte Destillation in den gewöhnlichen Apparaten durchaus nicht von einander trennen; erst nach langen und oft fruchtlosen Versuchen gelang es dem Verf., aus dem käuflichen Benzol reine Produkte darzustellen, reines Benzol, reines Toluol etc. Der zum Rektificiren des Alkohols übliche Apparat erwies sich als ungeeignet und erst nach zweijährigen Versuchen wurde durch geeignete Abänderung desselben das Ziel erreicht. Die zu trennenden Oele werden zuerst gereinigt und dann in einem besondern Destillationsapparat gereinigt; dieser steht mit einem Separator in Verbindung, der eine Flüssigkeit enthält, welche constant einige Grade unter dem Siedepunkte des der fractionirten Destillation unterworfenen Kohlenwasserstoffs erhalten wird. Seit zwei Jahren hat der Verf. mit diesem Apparat in seiner Fabrik zu Poissy über 400,000 Pfd. käufliches Benzol behandelt und konnte nur mit diesen reinen Produkten untersuchen, welche Stoffe die bei der Fabrikation von Anilinfarbstoffen wirklich nützlichen seien, sowie den Werth der verschiedenen käuflichen Benzolarten ermitteln.

Nach Hofmann's Ansicht <sup>1)</sup> muss das beste Anilin für Anilin-

1) Jahresbericht 1864 p. 543.

roth ein Gemisch von 1 Th. Anilin und 2 Th. Toluidin sein. In der Praxis wird das Benzol gewöhnlich mit einem bestimmten Destillations-titer verkauft, z. B. 90 Proc., 50 Proc. etc., d. h. mit 90 oder 50 Proc., die unter 100° C. destilliren. Für die Aniline zur Darstellung von Anilinroth ist das Produkt zu 50 Proc. das gebräuchlichste. Die Behandlung einer grossen Anzahl solcher Oele in Coupier's Apparat ergab, dass dieselben im Allgemeinen bestanden aus 56—65 Proc. Benzol, 13—18 Proc. Toluol, 5—6 Proc. Xylol, während der Rest aus schweren Oelen, Cumol etc. bestand. Solche Gemenge lassen sich, wie leicht begreiflich, nicht gut in Anilin umwandeln, da die angewendeten Reagentien auf jeden Bestandtheil sehr verschieden einwirken. Ausserdem kann nicht ein Produkt resultiren, welches Anilin und Toluidin in den Verhältnissen enthält, die Hofmann als die besten bezeichnet, und es enthält dasselbe Cumol-, Cymol- etc. Derivate, welche nicht nur kein Roth geben, sondern auch theerartige Produkte erzeugen und die Reinigung des Roths erschweren. Bei Versuchen mit reinen Produkten fand der Verf. die bekannte Thatsache bestätigt, dass chemisch reines Anilin und chemisch reines Toluidin bei den bisherigen Behandlungsmethoden für sich keinen Farbstoff geben, dass dazu vielmehr ein Gemisch dieser beiden Basen nöthig ist. Er stellte dann aus ganz reinem benzolfreien Toluol reines Toluidin dar und dieses lieferte, nach einem neuen Verfahren behandelt, unter sehr günstigen Bedingungen einen rothen Farbstoff. Bei Anwendung dieses aus reinem Toluol gewonnenen Produkts wurden constant 40 bis 45 Proc. krystallisirbares Roth erhalten, welches nach Versuchen zahlreicher Chemiker und Industrieller ein um 50 Proc. grösseres Färbevermögen als Fuchsin besitzt. Dieses Roth ist also völlig verschieden von dem Fuchsin, welches man nur aus einem Gemisch von Anilin und Toluidin erhalten kann; seine Bildung ist eine andere und seine Eigenschaften sind verschiedene, es ist als Toluolroth zu bezeichnen. Mit reinem Anilin behandelt giebt es ein weit stärkeres, weit reicheres und leichter zu reinigendes Blau als Fuchsin. Schlumberger, der es in seiner Fabrik zu Saint-Ouen zur Darstellung von Grün versuchte, erklärte, dass dasselbe hierbei überraschende und ganz andere Resultate gebe, als das Lyoner Fuchsin. — Wenn das Toluol bei der Fabrikation von Roth eine wichtige Rolle spielt, so liefert das reine Benzol das vortheilhafteste Produkt zur Umwandlung dieses Rothes in Blau. Das Toluidin giebt in diesem Falle wol eine ansehnliche Ausbeute, aber doch eine weniger frische und angenehme Farbe als das Anilin. Nach Versuchen von Horace Koechlin giebt reines Anilin ein kräftiges Schwarz, während Toluidin nur eine fahle Nuance giebt. *Es lässt sich also jetzt als sicher annehmen, so resumirt der Verf., dass das Toluol durch seine Derivate die wirkliche*



Quelle für Roth und Grün werden muss, während Benzol die vortheilhaftesten Produkte zur Umwandlung des Roth in Blau und die Fabrikation von Schwarz liefert. — Die Xylolderivate geben ebenfalls Roth, das aber eine mehr violette Nüance besitzt.

A. Rosenstiehl<sup>1)</sup> referirt über vorstehende Arbeit Coupier's in folgender Weise: Die in Frage stehende Abhandlung enthält zwei neue wichtige Thatsachen:  $\alpha$ ) Die Darstellung von chemisch reinem Benzol, Toluol, Anilin und Toluidin im Grossen und  $\beta$ ) die Entdeckung eines neuen aus Toluol allein dargestellten und daher vom Fuchsin verschiedenen Farbstoffs. Coupier trennt die verschiedenen im Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffe durch fraktionirte Destillation im Grossen mit sehr gutem Resultat; das von ihm dargestellte Benzol und Toluol zeigt vollständig den Charakter chemisch reiner Körper, ihr Siedepunkt ist so constant, als man nur wünschen kann. Bei der Destillation dieser Körper gingen über

vom Benzol zwischen	79,5	und	81°	C.	87	Proc.	der	Gesamtmenge
"	"	"	81,5	"	82°	"	8	"
"	"	"	82	"	82,5°	"	5	"
<hr/>								
100								
" Toluol	"	109	"	110°	"	5	"	"
"	"	110	"	111°	"	83	"	"
"	"	111	"	112°	"	10	"	"
"	"	112	"	112,5°	"	2	"	"
<hr/>								
100								

Die Siedepunkte des Benzol und Toluol werden verschieden angegeben, doch wird im Allgemeinen angenommen, dass Benzol zwischen 80,5 und 81,5, Toluol zwischen 110 und 110,5° C. destillirt. Auf den ersten Blick sollte man denken, dass chemisch reine Produkte einen während der ganzen Destillationsdauer absolut constanten Siedepunkt haben müssten; wer aber je sich mit Siedepunktsbestimmungen beschäftigt hat, weiss, dass dies nie der Fall ist. Die obigen Bestimmungen wurden mit einer im Oelbad stehenden Glasretorte ausgeführt; in dem Augenblicke nun, wo die Flüssigkeit zu sieden beginnt, ist das Thermometer noch nicht im Temperaturgleichgewicht mit dem Dampfe, seine Angaben sind daher zu niedrig; ist das Gleichgewicht hergestellt, so bleibt es, während der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt. Gegen Ende der Operation dagegen bringt der Einfluss der Retortenwandung etc., die eine höhere Temperatur als der Dampf besitzt, eine Ueberhitzung des letzteren hervor, welche sofort von dem

1) A. Rosenstiehl, Bullet. de la société de Mulhouse 1866 XXXVI p. 264; Dingl. Journ. CLXXXI p. 389; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 442; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1020; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 166.

Thermometer angezeigt wird, und auf diese Weise beginnt die Destillation eines reinen Produkts bei einer Temperatur, die etwas tiefer liegt, als die des wirklichen Siedepunktes, und endet bei einer höheren. Es bleibt demnach zu untersuchen, wie gross der dadurch erzeugte Fehler in der Bestimmung des Siedepunktes für das Benzol und Toluol sein kann. Es wurden dazu 95 Proc. reines Toluol mit 5 Proc. reinem Benzol gemischt und das Gemisch destillirt. Das Resultat war

von 103° C. bis 109° gingen über 34 Proc.					
"	109°	"	"	110°	"
"	110°	"	"	111°	"
"	111°	"	"	112°	"
					100 Proc.

Von einem Gemisch von 99 Proc. reinem Toluol und 1 Proc. Benzol ging über

von 107 bis 109° C. 4 Proc.					
"	109	"	"	110°	"
"	110	"	"	111°	"
"	110	"	"	112,5°	"
					100 Proc.

Da ein Zusatz einer so geringen Benzolmenge den Beginn des Siedens um 2° vorrückt und bei 110° C. eine Differenz von 17 Proc. ergibt, so lässt sich schliessen, dass das untersuchte Benzol und Toluol höchstens einige Tausendel fremder Kohlenwasserstoffe enthalten. Nach einer von Rosenstiehl bestätigten Bemerkung Coupier's erleiden die Kohlenwasserstoffe bei jeder Destillation eine Veränderung und bleibt ein geringer Theerrückstand in der Retorte; selbst bei der Destillation von frisch rektificirtem Toluol im luftleeren Raum bildete sich etwas Theer, obgleich das Sieden schon bei 30° C. erfolgte. Der schlagendste Grund für die Reinheit des von Coupier dargestellten Benzol ist der, dass dasselbe vollständig krystallisirbar ist; für das Toluol fehlt dieser Beweis allerdings; da aber die fraktionirte Destillation reines Benzol giebt, so lässt sich aus der Analogie schliessen, dass sie auch reines Toluol geben wird.

Mit diesen reinen Kohlenwasserstoffen, fährt Rosenstiehl fort, stellt Coupier reines Anilin und Toluidin dar. Sein Anilin hat constanten Siedepunkt und giebt mit Arsensäure kein Roth. Das Toluidin ist flüssig, von constantem Siedepunkt (198° C.), krystallisirbar und zwar nach Coupier vollständig. Rosenstiehl hat letzteren Umstand nicht vollkommen bestätigen können, weil das Festwerden sehr langsam vor sich geht; bringt man in abgekühltes Toluidin einen Toluidinkrystall oder einen Tropfen Wasser, so bilden sich krystallinische Blättchen, die bald die ganze Flüssigkeit einnehmen. Diese wird fest, aber es bleiben zwischen den Blättchen doch merkliche



Mengen Mutterlauge, die noch denselben Siedepunkt wie die Krystalle besitzt und neue Mengen der letzteren zu liefern vermag. Es gelang noch nicht, die gesammte zu dem Versuche verwendete Flüssigkeit zum Festwerden zu bringen; nach Coupier gelingt dies nur im Winter gut. Das feste Toluidin krystallisirt in breiten durchscheinenden, dem Naphtalin sehr ähnlichen Tafeln, schmilzt bei  $35^{\circ}$  C. und siedet bei  $198^{\circ}$  C.; in Bezug auf physikalische Eigenschaften unterscheidet es sich von dem flüssigen Toluidin nicht weiter, wol aber in Bezug auf die chemischen. Nur das flüssige Toluidin giebt mit Arsensäure Roth, das krystallisirte nicht. Diese überraschende Thatsache erregt Zweifel an der Reinheit des flüssigen Toluidins und man fragt sich, ob dasselbe trotz aller Sorgfalt bei der Rektifikation nicht Anilin enthält; liesse sich dieser Einwurf nicht entfernen, so würde er Coupier's Mittheilung alles Interesse entziehen. Das einzige Mittel, die Abwesenheit des Anilins in diesem Produkt nachzuweisen, schien, da die Elementaranalyse die Frage nicht entscheiden kann und die einander so nahe stehenden Körper sich nicht direct von einander trennen lassen, das zu sein, dass sorgfältig die Bedingungen festgestellt wurden, unter welchen Roth entsteht, und die, unter denen man das grösste Ausbringen erhält.

Es wurden dazu in demselben Oelbade die folgenden Gemische erhitzt, die nach den in den Anilinrothfabriken üblichen Verhältnissen zusammengesetzt waren: 1) ein Gemisch von flüssigem Toluidin, Arsensäure und Salzsäure, 2) krystallisirtes Toluidin mit Arsensäure, 3) krystallisirtes Toluidin, 20 Proc. reines Anilin und Arsensäure, 4) krystallisirtes Toluidin, 20 Proc. reines Anilin, Arsensäure und Salzsäure, 5) reines Anilin und Arsensäure. Der Zusatz von Arsensäure bewirkt nur ein Herabziehen des Siedepunktes der toluidinhaltigen Gemische und erleichtert so die Bildung von Roth. Die Resultate waren folgende: Nur das flüssige Toluidin gab Roth; das Ausbringen betrug 41 Proc. Das krystallisirte Toluidin gab ein kohliges Produkt, welches keine Spur Roth enthielt. Die Gemische von Toluidin und Anilin gaben schwache Spuren von Roth, die geschmolzene Masse war kaum gefärbt; das reine Anilin gab eine schwarzblaue geschmolzene Masse. Es ergiebt also das flüssige Toluidin ein so hohes Ausbringen von Roth, wie es kein Fabrikant je mit käuflichem Anilin erreicht hat; reines Anilin, sowie reines Toluidin geben kein Roth, die Gegenwart von 20 Proc. Anilin im Toluidin genügt noch nicht, um eine merkliche Menge Farbstoff zu geben. Es bleibt nur der Zweifel in Bezug auf die Wirkungsweise der Salzsäure, ob nämlich das käufliche Anilin nicht in Gegenwart dieser Säure ein Ausbringen von 40 Proc. ergeben würde. Durch eine zweite Versuchsreihe wies Rosenstiehl nach, dass durch den Zusatz von Salz-

säure das Ausbringen an Farbstoff nicht vermehrt, sondern vielmehr vermindert wird. Wenn das flüssige Toluidin ein Gemisch von krystallisirtem Toluidin und Anilin wäre, so müsste es, wie die erste Versuchsreihe zeigt, über 20 Proc. Anilin enthalten, um rothen Farbstoff geben zu können. Rosenstiehl suchte nun diejenigen Verhältnisse von Anilin und krystallisirtem Toluidin zu bestimmen, welche ein gleiches Ausbringen von Roth ergeben, wie das flüssige Toluidin, und fand, dass das Maximum des Ausbringens bei Gegenwart gleicher Theile Anilin und Toluidin erhalten wird; es entweichen dabei, von dem Wasserdampfe mit fortgerissen, 15,2 Proc. Substanz, welche aus fast reinem Benzol bestehen. Die Reaktion findet so ziemlich zwischen 1 Th. Anilin und 2 Th. Toluidin statt, wie dies schon Hofmann nachgewiesen hat. Das so erhaltene rothe Produkt ist ein Rosanilinsalz; die Ausbeute nimmt aber rasch ab, wenn das Verhältniss des Anilin oder Toluidin zunimmt; kein Gemisch von Anilin und krystallisirtem Toluidin ergiebt das mit dem flüssigen Toluidin erhaltene Ausbringen von 38—40 Proc. Es ist also das flüssige Toluidin jedenfalls die Base, welche das Roth erzeugt, vielleicht ein mit dem Toluidin isomerer Körper oder ein Gemisch von Basen, welche denselben Siedepunkt besitzen. Das mit reinem Anilin und krystallisirtem Toluidin erhaltene Roth ist nicht dasselbe, wie das mit flüssigem Toluidin dargestellte; letzteres muss eine verschiedene Zusammensetzung haben, mit anderen Worten ein neuer Körper sein. Das käufliche Anilin, welches reines Anilin und krystallisirbares Toluidin enthält, muss auch flüssiges Toluidin enthalten; die daraus dargestellten rothen Farbstoffe sind daher jedenfalls ein Gemisch eines Rosanilinsalzes und des von Coupier so genannten Toluolrothes. Das Toluolroth hat übrigens ein grösseres Färbvermögen als die käuflichen Fuchsinarten und giebt ein lebhafteres, mehr ins Blau stechendes Roth. Nach Färb- und Druckversuchen leisten 2 Th. Toluolroth soviel wie  $2\frac{1}{2}$ —3 Th. Fuchsin von verschiedenen Bezugsquellen.

Rand u. Co<sup>1)</sup> liessen sich (für Frankreich) ein Verfahren patentiren, aus den Rückständen von der Bereitung des Anilinroth das Arsen wieder zu gewinnen. Es besteht einfach in dem (in Deutschland längst angewendeten) Mittel, diese Rückstände in einem Koksofen zu calciniren und die sich entwickelnde arsenige Säure in Giftfängen zu condensiren. Sopp<sup>2)</sup> behandelt zu gleichem Zwecke die Rückstände mit Salzsäure<sup>3)</sup>, sättigt die Lösung mit Soda und erhält dadurch eine Lösung von arsen- und arsenig-

1) Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 254.

2) Sopp, Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 253.

3) Vergl. Bolley, Jahresbericht 1863 p. 600.



saurem Natron. Diese Flüssigkeit wird mit Kalk gefällt und der Niederschlag mit Schwefelsäure behandelt, die mit etwas Salpetersäure versetzt wurde, um die frei gewordene arsenige Säure zu oxydiren. Auf diese Weise gewinnt man alle Arsensäure wieder. Auch Tabourin und Lemaire<sup>1)</sup> suchen aus den arsenhaltigen Flüssigkeiten, die bei der Fuchsinfabrikation entfallen, die Arsensäure wieder zu gewinnen. Zu dem Ende werden die concentrirten Wasser durch Kalk festgemacht und die Masse nach dem Pulvern durch Glühen mit Kohle reducirt, wobei sich Arsen verflüchtigt, das durch Verbrennen in arsenige Säure übergeführt wird. Letztere wird durch Königswasser zu Arsensäure oxydirt. Die verdünnten Wasser werden mit einem Gemenge von Kalkmilch und Manganchlorür behandelt, wodurch die Arsensäure in arsenige Säure übergeht, die mit Kalk verbunden niederfällt und wie oben behandelt wird.

b) *Anilinroth*. Die im letzten Jahresbericht<sup>2)</sup> angeführten Arbeiten R. Brimmeyr's über die fabrikmässige Darstellung von Fuchsin<sup>3)</sup> sind fortgesetzt und dabei vorzugsweise auf das Verhalten der arsenigen Säure und die Wiedergewinnung derselben Rücksicht genommen worden. Zur Untersuchung ward eine Rohmasse benutzt, die durch Erhitzen von 11 Th. Anilin und 16 Th. Arsensäure (von Syrupconsistenz) dargestellt und wobei 40 Proc. Anilin übergegangen waren. Da die Rohmasse immer Anilin noch zurückhält, so muss dasselbe bei späterer Behandlung nothwendiger Weise auch in Betracht kommen, indem es sonst in die Waschwässer übergeht und somit verloren ist. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen des in die wässrige Lösung des Rohfuchsins übergehenden Anilins ergab sich, dass bei einer gut geführten Operation die Schmelze nicht über 2 Proc. ihres Gewichts an Anilin zurückhalten darf, und dieses ist noch immer nicht unbedeutend, wenn man erwägt, dass im Mittel 100 Th. Schmelze 45 Th. Anilin entsprechen. Man wird später sehen, dass man günstigere Verhältnisse erzielen kann. Es war ferner interessant, zu wissen, welches durchschnittlich das Gewicht des unlöslichen, von den Säuren des Arsens befreiten organischen Rückstandes sei. Mehrere Bestimmungen, worunter eine mit 9 Centnern Schmelze ausgeführte, ergaben nach vollständigem, mehrmaligem Auskochen mit Salzsäure und Wasser als trockenen unlöslichen Rückstand 10 Proc. vom Gewicht der Rohmasse. Als 10 Grm. obigen Rohmaterials durch mehrmaliges Kochen mit Wasser ausgezogen wurden, bis dasselbe kaum gefärbt

1) Tabourin und Lemaire, *Bullet. de la société chim.* 1866 VI p. 254.

2) Jahresbericht 1865 p. 599.

3) R. Brimmeyr, *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 388; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 533; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 657.

abliefe, blieb ein Rückstand, der getrocknet 1,22 Grm. wog; derselbe zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Natron und Essigsäure behandelt und getrocknet, wog noch 1,035 Grm. oder 10,35 Proc. vom Gewicht der Schmelze; der Verlust bestand aus 0,02 Grm. arseniger Säure und 0,175 Grm. eines aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällten violetten Farbstoffs, der neben Fuchsin und einem schmutzig dunkelblauen Farbstoff in der Schmelze vorkommt. Der erste concentrirte Auszug setzte beim Erkalten arsensaures Rosanilin ab, denn 0,3015 Grm. enthielten 0,0988 Grm.  $\text{AsO}_3$  und nur 0,008  $\text{AsO}_3$ . Die vereinigten wässerigen Auszüge enthielten nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kalk und Filtriren:

18,6	Proc.	(vom Gewicht der Rohmasse)	arsenige Säure,
3,6	"	"	"
2,8	"	"	"
			Arseensäure,
			Kalk.

Der Niederschlag wurde ein zweites Mal mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei 1,89 Proc. Arsenensäure und 2,5 Proc. arsenige Säure in Lösung gingen. Nach wiederholtem Auswaschen, ohne weitere Prüfung der Waschwässer, enthielt der Rückstand noch 16,38 Proc. Arsenensäure und 2,86 Proc. arsenige Säure. 30 Grm. Fuchsin schmelze wurden unter Zusatz von etwas Kalkmilch, welche die Lösung der Masse bedeutend befördert, mit kochendem Wasser behandelt; die Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten der grösste Theil des Farbstoffs abgeschieden, wurde wieder kochend mit einem Ueberschuss von Kreide gesättigt. Die abfiltrirte erkaltete Flüssigkeit ergab bei der Bestimmung durch Jod 4,43 Grm.  $\text{AsO}_3$  und 0,258  $\text{CaO}$ ; das aufs Filtrum nachgegossene Waschwasser enthielt noch 0,1 Grm.  $\text{AsO}_3$ .

Als die Flüssigkeit mit einer dem Kalkgehalt entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und erwärmt wurde, setzte sich gleich anfangs ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der sich als schwefelsaurer Kalk, mit 1,5 seines Gewichts  $\text{AsO}_3$  gemischt, erwies. Bei fernerm Eindampfen schied sich ein schwerer, aus arseniger Säure bestehender, 4,493 Grm. wiegender Niederschlag ab. Die übrig gebliebene Flüssigkeit entwickelte, mit Kalkhydrat versetzt, reichlich Ammoniak, welches aber nicht weiter quantitativ bestimmt wurde. In der Ammoniakentwicklung und der Thatsache, dass trotz der vollkommen heissen Saturation mit kohlensaurem Kalk noch so viel arsenige Säure und wenig Kalk in Lösung bleiben, finden wir eine Bestätigung der schon früher von Bolley<sup>1)</sup> angeführten Beobachtung der Gegenwart von Ammoniaksalzen in dem rohen Fuchsin und der durch dieselben herbeigeführten Löslichkeit des arsenig- und arsensauren Kalkes.

1) Jahresbericht 1863 p. 600.



Es stellte sich durch Versuche heraus, dass durch längeres Kochen der obigen Flüssigkeit mit Kalkmilch zwar alle Arsensäure, nicht aber alle arsenige Säure gefällt wurde. Es ist dies insofern von Bedeutung, als aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten die Fabrikanten von Anilinfarben gehalten sind, die Säuren des Arsens auf unschädliche Weise zu beseitigen, und alle vorgeschlagenen Mittel, die abfließenden Mutterlaugen von denselben zu befreien, sich als ungenügend erwiesen haben. Das von Levinstein<sup>1)</sup> als in Norddeutschland gebräuchlich angeführte Verfahren möchte den Zweck nur theilweise erfüllen, indem in der Kälte die Sättigung mit Kalk und Kreide nicht vollständig ist und die Anhäufung von Mutterlaugen wol bald lästig werden muss. Um letzteres zu vermeiden, wird man also doch einmal gezwungen sein, durch Abdampfen das Volum der schädlichen Flüssigkeiten zu vermindern. Wie dies am besten zu bewerkstelligen, sei es durch Anlegung besonderer Oefen mit Abdampfwannen oder durch Benutzung verlorener Wärme, muss dem Ermessen der Fabrikanten anheim gestellt bleiben; die Aufgabe des Verf. beschränkt sich auf Andeutungen, welche er aus Beobachtungen und Versuchen in kleinerem und grösserem Maassstabe gewonnen hat.

In den französischen Fabriken, welche bis in die letzte Zeit das Fuchsin nur als salzsaures Rosanilin in den Handel brachten, wird die Fuchsin schmelze mit dem  $1\frac{1}{2}$ —2fachen Gewicht Wasser gekocht; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Farbstoffs mit den unlöslichen Bestandtheilen am Boden des Gefässes ab. Die Waschflüssigkeit enthält fast alle Arsensäure und einen Theil der arsenigen Säure gelöst, nebst etwas rothem und gelbem Farbstoff. Die rückständige Masse des Rohfuchsin wird mit Salzsäure und Wasser gekocht, bis die Lösung des Fuchsin vollständig geworden; die Flüssigkeit wird nach viertelstündiger Ruhe in tiefer stehende Bottiche gezogen und durch krystallisirte Soda (!) gesättigt, wobei der rohe chlorwasserstoffsäure Farbstoff als geschmolzener Kuchen durch die Kohlensäure an die Oberfläche gerissen und dann zu fernerer Behandlung abgeschäumt wird. Wie leicht einzusehen, geht hier alle angewendete Soda in Form von Chlornatrium und arsenigsaurem Natron verloren, da die Lösung in Gruben abfließt, woselbst sie einige Zeit mit Kalk in Berührung bleibt, oder bei der Nähe eines Flusses direct durch Canäle abgeführt wird. Obige Waschflüssigkeit scheidet beim Eindampfen bis auf die Hälfte ihres Volums 5 Proc. vom Gewicht der Schmelze arsenige Säure, durch Sättigen mit Soda 3 Proc. Farbstoff von schmutzigrother Färbung ab; also von der arsenigen Säure kaum  $\frac{1}{4}$  des technisch wieder verwertbaren Körpers. Ausserdem enthält die-

1) Jahresbericht 1865 p. 597.

selbe noch 2 Proc. Anilin, welche ebenfalls verloren gehen, wenn man sie nicht auf Kosten der Säuren durch Destillation mit Kalkhydrat wieder gewinnen will. Abgesehen von den complicirten Operationen, welche das Produkt unnöthigerweise vertheuern, hat man bei diesem Verfahren noch nicht die Sicherheit, ein arsenfreies Salz zu erhalten, bei einer lästigen Anhäufung schädlicher Flüssigkeiten. Es wäre also nach der Ansicht des Verf. rathsamer, das arsensaure Rosanilin darzustellen und, von demselben ausgehend, arsenfreie Rosanilinsalze für den Handel zu liefern. Zu diesem Ende wird die Fuchsin-schmelze in ihrem 4—5fachen Gewicht Wasser gelöst, unter allmählichem Zusatz von soviel Kreide oder Marmorpulver, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten auf einem Uhrglase beinahe farblos erscheint. Der Zusatz von kohlensaurem Kalk bietet den Vortheil, alle arsenige Säure in Lösung zu bringen, während durch blosse Behandlung mit Wasser ein Theil dieser Säure beim Erkalten sich wieder ausscheidet oder gar nicht gelöst werden kann. Was das Gewicht des anzuwendenden kohlensauren Kalks betrifft, so kann man bis zu  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht der in der Schmelze repräsentirten Arsensäure zufügen und kochen lassen, bis alle Kohlensäure entwichen ist; die heisse Lösung wird in Krystallisationsgefässe filtrirt und zum Erkalten hingestellt. Nach einem oder zwei Tagen wird die Flüssigkeit in die Abdampfwannen abgezogen und mit einer dem Kalkgehalte entsprechenden Menge Schwefelsäure entweder gleich versetzt, oder erst nachdem man durch Zusatz von einem Ueberschuss kohlensauren Kalks den grössten Theil der Arsensäure gefällt hat. Die Wahl zwischen diesen beiden Verfahrensarten hängt von dem Ermessen des Fabrikanten ab, der zwischen zwei Uebeln für das geringste sich zu entscheiden hat. Bei ersterer umgeht man, bei grösserem Verbrauch an Schwefelsäure, die Operation des Decantirens von dem gefällten arsensauren Kalk; man gewinnt auch dabei wieder einen Theil der Arsensäure, nebst der grössten Menge der arsenigen Säure. Sobald nach Zusatz der Schwefelsäure erwärmt wird, scheidet sich der schwefelsaure Kalk rasch ab; die Flüssigkeit wird dann in andere Concentrationspfannen decantirt, welche, ähnlich den Auslaugapparaten der Sodafabriken, terrassenförmig über einander gestellt sein können; in jedem Kasten oder Pfanne scheidet sich eine dem Concentrationsgrad entsprechende Menge arseniger Säure in Pulverform aus. Das Endresultat ist eine concentrirte Lösung von Arsensäure, zum Theil gebunden an Anilin, Farbstoff und Ammoniak; man kann daraus nach dem Sättigen mit Soda das Anilin abdestilliren, den Farbstoff isoliren und ziemlich reines arsensaures Natron gewinnen. 10 Liter Waschwasser, in der Kälte mit 500 Grm. Marmorpulver behandelt und filtrirt, enthielten 317 Grm.  $\text{AsO}_5$  und 176,5 Grm.  $\text{CaO}$ , welche zur Sättigung



300 bis 305 Grm. Schwefelsäurehydrat erforderten. Nach Entfernung des schwefelsauren Kalkes wurde beim Eindampfen ein reichlicher Niederschlag von arseniger Säure erhalten, der, obgleich nicht genauer gewogen, nicht weniger als 500 bis 700 Grm. betragen konnte.

Bei der zweiten Verfahrensart hat man vorzüglich die gänzliche Bindung aller Säuren an Kalk und die Wiedergewinnung des in der Schmelze eingeschlossenen Anilins im Auge; das Uebrige ergibt sich aus dem oben Gesagten. Der durch die erste Behandlung nicht vollkommen erschöpfte Rückstand wird mit einer neuen Menge Wasser gekocht und die Lösung in die Krystallisationspfannen filtrirt; die nach dem Erkalten abgezogene Mutterlauge wird zur Lösung der Rohschmelze verwendet. Was die weitere Behandlung der in beiden Operationen erhaltenen Rosanilinsalze betrifft, so bietet dieselbe keine Schwierigkeiten, indem vermittelt des jetzt käuflichen Aetznatrons oder des ebenfalls nicht theuren Ammoniaks die Umwandlung in Rosanilin leicht bewerkstelligt wird. In Bezug auf die nachherige Lösung in den Säuren, deren Salze man erzielen will, sei nur bemerkt, dass die Krystalle um so schöner und vollkommener ausfallen, je concentrirter die Lösung gehalten wird und je langsamer sie erkaltet. Der Verf. hat aus concentrirten Lösungen von chlorwasserstoffsäurem und schwefelsäurem Rosanilin stängliche Krystalle von 4 bis 5 Linien Länge erhalten, deren Octaeder treppenförmig über einander gelagert sind, mit vollkommener Ausbildung der Endflächen. Je nach dem Säurequantum erhält man Fuchsin von mehr oder minder violettem Tone. Gewöhnlich enthält das im Handel vorkommende Fuchsin etwas violetten Farbstoff beigemengt; derselbe ist etwas löslich in heissem Wasser, daher seine Gegenwart im Fuchsin, aber vollkommen unlöslich in kaltem; man kann ihn daher leicht isoliren, indem man die Fuchsinkrystalle in viel kaltem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst; beim Filtriren bleibt der violette Farbstoff auf dem Filter.

Bekanntlich enthält das Rohfuchsin auch ein lösliches Harz von schwach basischen Eigenschaften, aus welchem Nicholson das Chrysanilin<sup>1)</sup> ausgezogen hat. Zu derselben Zeit, als A. W. Hofmann seine Arbeit über das Chrysanilin veröffentlichte, brachte das Haus Renard und Franc einen gelben Farbstoff unter dem Namen Xanthin in den Handel, welchen der Verf. zuerst aus den Waschwässern des *Bleu de Lyon* dargestellt hatte. Das aus denselben durch Soda gefällte, wahrscheinlich von dem unvollkommen gereinigten Fuchsin herrührende Harz wurde mit verdünnter Salzsäure und Zink so lange in Berührung gelassen, bis die dunkel braunrothe Farbe der Lösung in Orange gelb übergegangen war. Die filtrirte kalte Lösung

1) Jahresbericht 1863 p. 594.

wurde mit Ammoniak vorsichtig versetzt, bis eben ein pulveriger Niederschlag entstand; auf diese Weise gelang es, den Farbstoff frei von Zinkoxyd zu gewinnen; derselbe stellt trocken ein ziegelrothes Pulver dar, welches, wenig löslich in Wasser, leichter löslich in verdünnten Säuren und vollkommen löslich in Alkohol, Seide und Wolle, ohne Beize schön orange färbt. Ob dieser Stoff mit dem von Hofmann beschriebenen Chrysanilin identisch ist, kann der Verf. nicht bestimmt sagen, indem es ihm nicht gelang, krystallisirte Salze und besonders das schwer lösliche Nitrat damit zu gewinnen. Als Material zur Bereitung des Xanthins bediente der Verf. sich später des obigen Harzes; dasselbe wird in Salzsäure gelöst und ebenfalls mit Zinkabfällen erhitzt, bis die Flüssigkeit eine schöne gelbe Farbe angenommen hat, und dann in erwähnter Weise mit Ammoniak gefällt. Will man dem Harz alles Rosanilin entziehen, so genügt ein successives Auskochen mit salmiakhaltigem Wasser, welches das Rosanilin als chlorwasserstoffsäures Salz löst und das Harz als einen gelbgrünlich schillernden Kuchen zurück lässt. Seide und Wolle werden dadurch schmutzig braunroth gefärbt. Wird der ziegelrothe Niederschlag längere Zeit mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit digerirt, so verwandelt er sich in ein grüngelbes Pulver, welches in seinem Verhalten zu Säuren mit dem Chrysanilin einige Analogie zeigt. Wir haben im Eingange gesehen, dass die Fuchsinmelze ungefähr 2 Proc. ihres Gewichts an Anilin zurück hält. Da die Rosanilinsalze um so löslicher in dem Waschwasser sind, je mehr Anilinsalz dasselbe enthält, so muss in der Technik die nächste Aufmerksamkeit auf eine regelrechte Darstellung der Schmelze gerichtet sein. Arbeitet man immer unter denselben Bedingungen in Bezug auf Concentrationsgrad der Arsensäure, Temperatur und Mischungsverhältniss von Säure und Anilin, so muss man auch ein constantes Verhältniss constatiren können zwischen verbrauchtem oder der Reaktion entgangenem Anilin und Säuremenge, oder, da letztere in ihrer Concentration variiren kann, zwischen verbrauchtem Anilin und erzeugter Rohschmelze.

A) Während halbjährigen Betriebes waren in Arbeit genommen worden: 68,998 Kilogr. Anilin und 98,439 Kilogr. syrupöser Arsensäure (60 bis 63 Proc. wasserfreier Arsensäure enthaltend).

Es entgingen der Reaction durch Destillation 23,951 Kilogr. Anilin und wurden erhalten: 102,721 Kilogr. Schmelze. Charge der Retorten: 15 Kilogr. Anilin auf 22 Kilogr. Arsensäure.

- |   |            |
|---|------------|
| a) Verhältniss des in Arbeit genommenen Anilins zu dem verflüchtigten . . . . . | 100 : 34,7 |
| b) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Arsensäure . . . . .                | 45,7 : 100 |
| c) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Rohmasse . . . . .                  | 43,8 : 100 |



B) In einer anderen Operation wurden die Retorten mit 10 Kilogr. Anilin auf 16 Arsensäure gefüllt; es wurden dabei erzielt:

- a) Verhältniss des in Arbeit genommenen zum verflüchtigten  
 Anilin . . . . . 100 : 36,87  
 b) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Arsensäure . . 39,45 : 100  
 c) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Rohmasse . . 40,7 : 100

C) Endlich wurden die Retorten mit 20 Kilogr. Anilin auf 35 Kilogr. Arsensäure beschickt:

- a) Verhältniss des in Arbeit genommenen zum verflüchtigten  
 Anilin . . . . . 100 : 39,1  
 b) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Arsensäure . . 34,8 : 100  
 c) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Rohmasse . . 33,8 : 100

Es war bei der letzteren Operation stärker erhitzt und die Masse so lange im Oelbade gelassen worden, bis kein Tropfen mehr überdestillirte und dieselbe beim Herausnehmen sogleich fest und spröde wurde. Dessen ungeachtet enthielt die Schmelze noch 1,4 Proc. ihres Gewichts Anilin. Bei Wiederholung dieser Versuche im Laboratorium änderte der Verf. nicht nur die Mischungsverhältnisse von Anilin und Säure, sondern auch die Temperatur, bei welcher die Reaktion vor sich gehen sollte, so dass mit einem und demselben Verhältniss ein Versuch über freier Flamme, ein anderer im Oelbad zwischen 180 und 200° C., und ein dritter im Oelbad zwischen 200 und 210° gemacht wurde. Die Temperatur der Mischung wurde mittelst eines in derselben befindlichen Thermometers beobachtet. Es stellte sich heraus, dass die Reaktion erst beginnt, nachdem alles Wasser fortgetrieben ist; bei allen Versuchen fing die Masse, unter beständigem Sieden, bei 175° C. an sich zu färben, und stieg die Temperatur langsam, während noch etwas Anilin überdestillirte, bis 195°, wo die Operation als beendet angesehen werden konnte; zwischen 175 und 180° lag jedoch der eigentliche Punkt der Reaktion. Dies stimmt so ziemlich mit den Beobachtungen von H. Schiff und Béchamp überein. Folgendes waren die Resultate, welche der Verf. erhielt (Bedeutung der Buchstaben wie oben):

- 1) Ueber freiem Feuer:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 68 Grm.  
 $a = \frac{100}{26,17}$   $b = \frac{43}{100}$   $c = \frac{41}{100}$
- 2) Oelbad 180—200°:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 68 Grm.  
 $a = \frac{100}{32,13}$   $b = \frac{46}{100}$   $c = \frac{43,8}{100}$
- 3) Oelbad 200—210°:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 68 Grm.  
 $a = \frac{100}{45,16}$   $b = \frac{37}{100}$   $c = \frac{34,5}{100}$
- 4) Oelbad 200—210°:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 62 Grm.  
 $a = \frac{100}{43,2}$   $b = \frac{35,5}{100}$   $c = \frac{33,8}{100}$
- 5) Ueber freiem Feuer:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 58,6 Grm.  
 $a = \frac{100}{30,17}$   $b = \frac{40,6}{100}$   $c = \frac{40,6}{100}$
- 6) Oelbad 180—200°:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 58,6 Grm.  
 $a = \frac{100}{25,19}$   $b = \frac{43,6}{100}$   $c = \frac{40}{100}$

- 7) Oelbad 200 — 210°:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 58,6 Grm.  
 $a = 100/27,3$   $b = 42/100$   $c = 40,5/100$
- 8) Oelbad 180 — 200°:  $\text{AsO}_5$  (60proc.) 100 Grm., Anilin 43 Grm.  
 $a = 100/21$   $b = 34/100$   $c = 34/100$ .

Quantitativ das in der Schmelze enthaltene Rosanilin zu bestimmen, ist bei kleinen Mengen und vergleichenden Versuchen ziemlich schwierig; besser gelingt dagegen Aufdrucken von vergleichenden Mustern in verschiedenen Abstufungen der Farbe auf weissem Merinozeug und Fixiren durch Dampf; man erhält dadurch ein Kriterium für Intensität und Reinheit der Farbe, welches für die Technik maassgebend ist. Der Verf. fand für die Versuche 1, 5, 7 die Farbe der Muster am reinsten und intensivsten, weniger befriedigend fielen 3 und 4 aus.

Ohne ein endgiltiges Urtheil in einer Frage fällen zu wollen, welche nur durch eine grössere, mit aller Umsicht geführte und vollendete Versuchsreihe entschieden werden kann, glaubt der Verf. doch, dass man eine um so günstigere und schönere Ausbeute an Fuchsin gewinnt, je näher das Mischungsverhältniss von Säure und Anilin dem Aequivalentenverhältniss steht und je rascher die Operation zu Ende geführt wird. Diese zwei wesentlichen Punkte erklären für den mit dem Processe vertrauten Fachmann einerseits den schädlichen Einfluss eines grossen Ueberschusses von Anilin auf die Ausbeute an rothem Farbstoff und andererseits die Nachtheile, welche eine zu grosse Verdünnung der Arsensäure mit Wasser herbeiführt, indem durch die Wasserdämpfe ein Theil des für die Reaktion nöthigen Anilins mit fortgerissen wird. Bestimmte Anhaltspunkte bei der Erzeugung der Rosanilinsalze können auch nur allein zu einer Werthbestimmung der käuflichen Anilinsorten führen, indem sie uns in den Stand setzen, immer dieselben Bedingungen hervorzurufen, von denen die relativen Verhältnisse der mit dem Rosanilin entstehenden, noch wenig bekannten Substanzen abhängen. Bekanntlich ist die fraktionirte Destillation allein ein sehr unsicheres und unbequemes Mittel, die relativen Mengen der mit dem Anilin vermischten Homologen zu bestimmen. Der Verf. glaubt daher, dass eine quantitative Bestimmung der in der Schmelze enthaltenen Farbkörper, welche, in ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien eine gewisse Stufenfolge der Basicität einhaltend, wahrscheinlich im Zusammenhange stehen mit den das käufliche Anilin componirenden homologen Basen, eher zum Ziele führen würde. Der Verf. bedauert, augenblicklich sich selbst nicht mit diesen interessanten Fragen beschäftigen zu können, und empfiehlt sie daher den Fachgenossen zur Beachtung.



Coupier<sup>1)</sup> liess sich unter'm 5. April 1866 (in Frankreich) ein *Brevet d'invention* auf die Darstellung eines rothen Farbstoffes von Toluidin oder Xylidin abgeleitet, ertheilen. Er erhält seine Farben mit arsensaurem Toluidin, mit einem Gemisch von Nitrotoluol und Toluidin und Eisenchlorid, oder mit einem Gemisch von Nitroxylol und Xylidin und Eisenchlorid. In beiden letztgenannten Fällen ist also die Arsensäure beseitigt. Wie Alfraise<sup>2)</sup> angiebt, nahm Holliday gleichfalls am 5. April 1866 in Frankreich ein Patent auf die Darstellung von Theerfarben durch gegenseitige Einwirkung der Nitroverbindungen auf die entsprechenden Basen. Zur Darstellung eines rothen und eines violetten Farbstoffes aus Anilin setzt Ph. Chevalier<sup>3)</sup> (in Lyon) zu einem Anilinsalz, am besten arsensaurem Anilin, ein etwa gleiches Gewicht eines salpetersauren Salzes, am besten salpetersaures Kali, erhitzt auf eine Temperatur, die in jedem Fall nach dem Siedepunkte des verwendeten Anilin regulirt wird und in keinem Fall diese überschreiten darf; die Operation ist beendet, wenn die Masse bei Säurezusatz blau wird. Diese Masse besteht aus 2 Farbstoffen, einem rothen und einem violetten; sie wird bei der Temperatur des Siedepunktes mit alkalisirtem Wasser behandelt, welches den rothen Farbstoff löst, den violetten aber nicht; der erstere wird aus der Lösung durch ein neutrales Salz, wie Chlornatrium oder schwefelsaures Natron gefällt. Zur Gewinnung des violetten Farbstoffes aus dem Rückstande von der Behandlung mit alkalischem Wasser, wird dieser mit angesäuertem Wasser behandelt, wobei das Violett gelöst wird. Die Lösung wird filtrirt und durch Neutralisation der violette Farbstoff gefällt. Sowol der rothe wie der violette Farbstoff sind im Wasser löslich.

Seit einiger Zeit kommt im Handel ein Anilinroth in Form von Pulver oder Krystallen vor, welches zu dem *höchst billigen Preise* von 25 bis 30 Sgr. per Zollpfd. verkauft wird. Die Anilinfarbenfabrik von Joh. Rud. Geigy in Basel, sagt die Muster-Ztg.<sup>4)</sup>, mit deren Fabrikat wir am besten gearbeitet, verkauft dasselbe in Krystallform unter dem Namen *Cerise*, und haben nachstehende Notizen Bezug auf dieses Präparat. 1 Pfd. *Cerise* wird mit 6 Pfd. Essigsäure angerieben und in einer Kruke, resp. irgend einem steinernen Gefäss, über Nacht in eine warme Flotte eingehängt. Am andern Morgen giebt man dieses Gemisch in einen Kessel voll heissen Wassers, der ungefähr 15 bis 20 Handeimer fasst, lässt einige Zeit gut aufkochen, schäumt

1) Coupier, Monit. scientif. 1866 p. 1080.

2) Monit. scientif. 1866 p. 1082.

3) Ch. Chevalier, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 198.

4) Musterzeit. für Färberei, Druckerei etc. 1866 No. 7; Dingl. Journ. CLXXX p. 246; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 155.

sehr gut ab und dekantirt oder filtrirt alsdann. Die so gewonnene braunrothe Flüssigkeit kann direct zum Färben benutzt werden. Färbt man mit ihr Wolle, so erhält man direct eine Nüance, welche zwischen Ponceau und Carmoisin liegt: Cerise. Diese Farbe lässt sich beliebig mittelst Fuchsin (bläulich), Orseille oder Persio und Curcuma nüanciren. Ungleich wichtiger, als die Benutzung der sich direct ergebenden Nüancen, ist die Anwendung dieses Farbstoffes zur Herstellung von braunen Farben, den braunen Ausläufern der Ponceau-, Carmoisin-, kurz aller rothen Schattirungen sowol, als auch von gewöhnlichem Dunkelbraun. Die Farben haben das Feuer von Orseille-Braun, stellen sich jedoch noch um die Hälfte billiger, als Rothholz-Braun. Um 60 Pfd. Wollengarn dunkelbraun zu färben, wurden gebraucht:  $2\frac{1}{2}$  Pfd. schwefelsaure Indigolösung, 1 Pfd. Cerise, 6 Pfd. Essigsäure. Zur Darstellung der schwefelsauren Indigolösung wurden 2 Pfd. gepulverter Indigo in 8 Pfd. rauchender Schwefelsäure gelöst und dann mit 14 Pfd. Wasser verdünnt. Das Färben an und für sich ist sehr einfach und geht sehr rasch von statten, da sich die Garne sehr egalisiren. Ein Uebelstand ist der, dass die braune Farbe einigermassen abfärbt, doch lässt sich auch dies vermeiden, wenn man beim Ausfärben etwas Weinsteinpräparat mit verwendet. Bei Modefarben und gelbbraunen Farben lässt sich das Cerise auf das Vortheilhafteste als Ersatzmittel für Persio und Orseille verwenden; man gebraucht dabei als Sud Weinsteinpräparat und Alaun (schwefelsaure Thonerde). Das Cerise von J. R. Geigy in Basel (Lager in Berlin bei F. Schreiber, Köpnickstr. Nr. 45) hat sich als das ergiebigste und die schönsten Nüancen liefernde Präparat herausgestellt.

Anstatt in Alkohol, lösen Gaudit und Souchon<sup>1)</sup> die Anilinfarben in einem Gemenge von Alkohol mit 20—30 Proc. Benzol oder eines ähnlichen flüssigen Kohlenwasserstoffes, welcher in dessen vorher im Wasserbade destillirt wurde.

c) *Anilinviolett*. Poirier und Chappat<sup>2)</sup> liessen sich die Darstellung von violetten Theerfarben mit Hülfe von Aethyl-, Methyl- und Amylderivaten des Anilins patentiren. Sie geben dem Methyl- und Dimethylanilin den Vorzug (deren Darstellung die Patentträger ausführlich beschreiben). Diese Basen werden durch Zinnchlorid, Jodquecksilber, Chlorjod etc. in Farbstoff übergeführt; die Reaktion geht gewöhnlich bei 100° vor sich; die violette Farbe des erhaltenen Farbstoffes zieht sich um so mehr ins

1) Gaudit u. Souchon, *Bullet. de la société chim.* 1865 V p. 318.

2) Poirier u. Chappat (*Brevet No. 71,970*), *Bullet. de la société chim.* 1866 VI p. 504; *Monit. scientif.* 1866 p. 1033.



Blaue, je höher das Anilin methyliert war. Nach einem andern Patent<sup>1)</sup> stellen sie Grün und Blau durch Erhitzen vorstehender Violette mit Jod- oder Brommethyl dar. Ch. Lauth<sup>2)</sup> macht in einem Schreiben an den Redakteur des *Monit. scientif.* (unter'm 24. November 1866) darauf aufmerksam, dass er bereits im Jahre 1861<sup>3)</sup> aus Methylanilin violette Farben dargestellt und in die Färberei eingeführt habe. P. Alfraise<sup>4)</sup> tritt für das Verfahren von Poirier und Chappat ein und hebt hervor, dass die Lauth'schen Farben in Bezug auf Schönheit und Haltbarkeit nicht entfernt mit den neuen Farben verglichen werden könnten, ferner, dass die Art der oxydirenden Agentien nach beiden Verfahren eine ganz verschiedene sei. Lauth<sup>5)</sup> sucht diese Einwürfe in seiner Entgegnung zu entkräften.

Zur Darstellung von Anilinviolett liess sich J. A. Wanklyn<sup>6)</sup> (in London) die Behandlung von Rosanilin mit Isopropyljodid, — erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin — in England patentiren. (Es scheint damit wol nur auf eine Umgehung von A. W. Hofmann's Patent vom 22. Mai 1863<sup>7)</sup> abgesehen zu sein, durch welches dieser sich „die Erzeugung neuer Farbstoffe durch die Wirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Rosanilin“ sicherte.)

d) *Anilinblau*. L. Schad<sup>8)</sup> (in Warrington) liess sich (in England) ein Verfahren, blaue und violette Anilinfarben darzustellen, patentiren, wonach zur Darstellung des Blau Rosanilin mit Anilin und Chinin oder einem Salz dieser Basis einige Stunden lang erhitzt werden soll. Als beste Verhältnisse giebt er an: 16 Th. Rosanilin, 48 Th. Anilin und 1 Th. schwefelsaures Chinin, wofür auch schwefelsaures Chinolin genommen werden kann; die geeignetste Temperatur ist 180 bis 185° C. Die fertige halbflüssige Masse wird in verdünnte Salzsäure gegossen; das niedergefallene Blau wird mit Wasser gekocht, in Weingeist gelöst und ist dann für die Verwendung in der Färberei fertig. Eine zweite Methode, ein Blau sowie ein Violett darzustellen, beruht darauf, dass das Aethylenviolett, welches sich Schad früher<sup>9)</sup> patentiren liess, mit Anilin oder dessen Homologen oder einem Gemisch beider, sowie mit essigsaurem Natron bis

1) Brevet No. 72,561.

2) Ch. Lauth, *Monit. scientif.* 1866 p. 1082.

3) Jahresbericht 1861 p. 521.

4) *Monit. scientif.* 1866 p. 1083.

5) *Monit. scientif.* 1866 p. 1102.

6) J. A. Wanklyn, *Bullet. de la société chim.* 1866 VI p. 174; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 137.

7) Jahresbericht 1864 p. 533.

8) L. Schad, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 246.

9) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 117.

zur Erreichung der gewünschten Nüance auf ca. 150° C. erhitzt wird. Die besten Verhältnisse sind 2 Th. Aethylenviolett, 1 Th. essigsäures Natron und 6 Th. Anilin. Die fertige Masse wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, der ausgefällte Farbstoff in Wasser gekocht und für den Gebrauch in der Färberei in Weingeist gelöst.

Neue Purpur- und blaue Farben für Färberei und Druckerei will Dance<sup>1)</sup> dadurch darstellen, dass er Leukanilin oder Salze desselben mit Essigsäure, Aldehyd, Acrolöin oder Gemischen dieser Stoffe behandelt, die Produkte zum Färben oder Drucken benutzt und sie dann der Einwirkung von doppeltchromsaurem Kali oder anderen oxydirenden Agentien unterwirft. Die Nüancen der erzeugten Farben hängen von den relativen Verhältnissen zwischen Leukanilin und Aldehyd etc. ab.

Zur Gewinnung von Anilinblau und Anilinviolett liess sich A. L. Guétat<sup>2)</sup> (in England) folgendes Verfahren patentiren, das wol keiner nähern Bezeichnung bedarf. Man nimmt Anilin in seinem natürlichen Zustande und setzt dazu eine kleine Menge Benzoësäure oder eine andere Substanz, wie Ammoniakbasen oder überhaupt irgend eine Substanz, welche die Reaktion hervorbringt oder erleichtert. Die Substanzen werden dann, wenn man es wünscht, etwas erhitzt und zu der Mischung irgend eine Mineralsäure, oder eine andere Säure zugesetzt, die sich mit dem Anilin verbindet. Die Mischung wird dann so lange erhitzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist und der Farbstoff auf bekannte Weise gereinigt.

Zu den Versuchen M. Vogel's<sup>3)</sup> über die Darstellung des in Wasser löslichen Anilinblaus bemerkt Jacobsen<sup>4)</sup> Folgendes. Die Anwendung der rauchenden Schwefelsäure zum Löslichmachen des Anilinblau ist, wenn darüber bisher auch nichts in der Journalliteratur veröffentlicht wurde, keineswegs den Fabrikanten unbekannt, und zwar verfährt man dabei in der Praxis im Allgemeinen folgendermaassen: 1 Th. gut ausgetrocknetes Anilinblau wird in einer Porcellanschale mit 4—6 Th. rauchender Nordhäuser Schwefelsäure unter beständigem Rühren mit einem starken Glasstab oder Porcellanspatel übergossen, die Masse ganz allmähig bis auf 120—130° C. erwärmt, ohne dass man dabei mit dem Rühren aufhört, und diese Temperatur so lange eingehalten (ca. 1—2 Stunden), bis die Masse als

1) Dance, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 478.

2) A. L. Guétat, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 458.

3) Jahresbericht 1865 p. 606.

4) Jacobsen, Chem.-techn. Repertor. 1865 2. Halbjahr p. 42; Dingl. Journ. CLXXX p. 77; Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 191; Polytechn. Centralbl. 1866 p. 682; Chem. Centralbl. 1866 p. 607; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 114.



ein gleichmässiger, keine freien Körnchen von Anilinblau zeigender Syrup erscheint und eine herausgenommene kleine Probe in ein Kölbchen, mit einer zur Neutralisation der Schwefelsäure mehr als ausreichenden Menge einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser gebracht und zum Kochen erhitzt, sich möglichst völlig löst. Wenn diess der Fall ist, giesst man die Masse in eine grössere Porcellanschale, welche eine ausreichend grosse Quantität (kalkfreien) Wassers enthält, unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln, d. h. portionenweise und unter Umrühren des Wassers ein, erhitzt das Ganze noch einmal kurze Zeit, lässt gut absetzen, decantirt von dem etwa vorhandenen ungelösten Anilinblau, der geringen Menge verkohlter Farbe und Unreinigkeiten und neutralisirt die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten möglichst genau mit kohlensaurem Natron. Das lösliche Blau fällt dann zu Boden; die überstehende Flüssigkeit wird abgesssen, der Farbstoff gesammelt, gut ausgepresst und getrocknet. Obgleich die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure durch Zerstörung eines Theiles des Anilinblaus einen Verlust mit sich bringt und abgesehen von dem durch Waschen nicht entfernbaren Antheile von schwefelsaurem Natron im Bleu soluble, (weil letzteres ja selbst im Wasser löslich ist) erhält man eine grössere Ausbeute an löslichem Anilinblau als man unlösliches Blau in Arbeit genommen. Es rührt dies daher, dass das in Wasser lösliche Anilinblau nicht, wie bisher angenommen, eine lösliche Modification des unlöslichen Anilinblaus, sondern analog dem indigschwefelsauren Natron als anilinblauschwefelsaures Natron zu betrachten ist. (Prof. A. W. Hofmann, der diese interessante Thatsache festgestellt, aber die Arbeiten über diesen Gegenstand bisher noch nicht veröffentlicht hat, gestattete Jacobsen gütigst, derselben Erwähnung zu thun.) Je nachdem man die Operation mit mehr oder weniger Vorsicht geleitet, je nachdem man ein rothstichiges oder grünstichiges, ordinaires oder feines Anilinblau in Arbeit genommen, fällt das lösliche Blau mehr oder minder gut, röthlicher oder weniger roth, reiner oder schmutziger im Tone aus. Ein völlig rothfreies Nachtblau, wie man solches ohne Schwierigkeit als nur in Alkohol löslich erhalten kann, scheint auf diese Weise nicht darstellbar zu sein, dem Verf. ist dies wenigstens nicht gelungen, auch ist ihm kein solches käufliches in die Hand gekommen.

Zur Darstellung von Anilinblau liess sich E. C. Nicholson<sup>1)</sup> (in London) ein Verfahren in England patentiren, welches darin besteht, dass 1 Th. fester Reginapurpur mit ca. 2 Th. käuflichen Anilins in einem Eisen-, Kupfer- oder Glasgefäss auf ca.

1) E. C. Nicholson, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 498.

180° C. erhitzt wird, so lange bis eine herausgenommene Probe in mit Essigsäure angesäuertem Spiritus schön blau erscheint.

E. Kopp<sup>1)</sup> giebt in Folge einer Privatmittheilung von A. W. Hofmann folgenden Beitrag zur Theorie der Bildung des Anilinblau, der zur Genüge zeigt, dass das Anilinviolett nicht, wie man häufig annimmt, ein Gemenge von Roth und Blau, sondern eine bestimmte Verbindung ist. Ist nämlich Rosanilinroth  $C_{20}H_{21}N_3O$ , so ist

Monophenyl-Rosanilin in Violett gehendes Roth,  
Diphenyl-Rosanilin in Violett gehendes Blau,  
Triphenyl-Rosanilin reines Blau.

Ersteres ist  $C_{20}H_{20}(C_6H_5)N_3O = C_{26}H_{25}N_3O$

Das zweite ist  $C_{20}H_{19}(C_6H_5)_2N_3O = C_{32}H_{29}N_3O$

Das dritte ist  $C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3O = C_{38}H_{33}N_3O$

e) *Anilingelb.* Tissandier<sup>2)</sup> fand einen gelben Farbstoff im Aepfeltrestertheer. Im Jahre 1846 wurde von Gouverneur, de Butler und Eichelbrenner durch Destillation der Aepfeltrester, der Rückstände von der Bereitung des Ciders, ein sehr leuchtendes Gas erhalten, welches gegenwärtig in den Cidergegenden zur Erleuchtung der Fabriken vielfach benutzt wird. Der Verfasser hat die drei Produkte von der trocknen Destillation der Aepfeltrester: das Gas, den Theer und das zur Reinigung des Gases dienende Waschwasser näher untersucht. Das Gas besteht fast ganz aus leichtem Kohlenwasserstoff, gemengt mit kleinen Mengen von Acetylen, Benzoldämpfen und Spuren von Kohlenoxyd. Das Waschwasser enthält verschiedene empyreumatische Produkte und eine ziemliche Quantität Essigsäure. Der Theer besitzt einen eigenthümlichen, dem Holzrauch ähnlichen Geruch, er ist gelb, wird an der Luft rasch schwarz, von dicker Consistenz, bei 80° C. vollständig flüssig. Bei der Destillation liefert er die im Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffe, ausserdem Phenol, Kreosot und ein schwarzes sprödes Harz, welches, bei erhöhter Temperatur destillirt, Paraffinöle und Paraffin liefert. Erwärmt man den Theer gelinde mit dem gleichen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure, so tritt eine äusserst energische Reaction ein, es entwickeln sich Ströme von rothen Dämpfen und nach dem Aufbrausen, welches 25—30 Minuten andauert, scheidet sich an der Oberfläche ein röthliches breiartiges Produkt ab. Mit rauchender Salpetersäure

1) Monit. scientif. 1866 p. 468.

2) G. Tissandier, Bullet. de la société d'encouragem. 1866 p. 217; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 476; Dingl. Journ. CLXXXII p. 256; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1294; Polyt. Notizbl. 1865 p. 294; Chem. Centralbl. 1866 p. 862; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 308 u. 386.



ist die Reaktion so heftig, dass der Theer sich entzündet und vollständige Verkohlung stattfindet. Die gelbe Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit gewöhnlicher Salpetersäure erhalten wird, liefert beim Verdunsten Oxalsäure. Das breiförmige Produkt löst sich vollständig in Alkohol, in Ammoniak und theilweise wenigstens auch in Wasser. Die wässrige Lösung ist tief gelb gefärbt und kann direct und ohne Beizmittel zum Färben von Wolle und Seide benutzt werden. Je nach der Concentration erhält man die ganze Stufenleiter der Farbentöne von Strohgelb bis zum Orange. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten den Farbstoff als ein amorphes, röthliches, im Wasser vollständig lösliches Pulver. Seine Zusammensetzung konnte noch nicht festgestellt werden, doch enthält es nur Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, aber keinen Sauerstoff. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. Dieses neue Gelb wird seit einigen Monaten fabrikmässig gewonnen und kommt unter dem Namen „*jaune mandarine*“ im Handel vor.

Zur Darstellung von Anilingelb mischt A. A. Jäger<sup>1)</sup> 100 Th. Anilinchlorhydrat in einem Glasballon oder Porcellangefäss mit 400 Th. Wasser, setzt 40 Th. salpetersaures Quecksilberoxydul zu, rührt gut um und lässt dann 24 Stunden lang absetzen. Es hat sich dann ein dicker Teig in zwei getrennten Schichten gebildet, deren obere flockig hellorangegelb und in kochendem Wasser fast vollständig löslich ist, während es beim Erkalten aus demselben in bernsteingelben Flocken niederfällt. Zur Gewinnung dieses Farbstoffes wird das bei der ersten Operation gewonnene Produkt zweimal mit 500 Th. Wasser gekocht und die kochende gelbe Flüssigkeit decantirt; beim Abkühlen fällt der Farbstoff nieder. Man lässt ihn absetzen, trocknet ihn auf einem wollenen Filter und löst ihn in der dreifachen Menge Spiritus; er färbt Seide und Wolle schön goldgelb.

J. Fritzsche<sup>2)</sup> hat die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers untersucht und dabei einen prächtig orangenrothen Körper gefunden, den er Chrysogen nennt. Das Rohmaterial, aus welchem der Verf. diesen Farbstoff darstellte, war sogenanntes Paranaphthalin, das mit Theeröl behandelt wurde, wobei sich gelbe Blätter bildeten, die durch Umkrystallisiren eine grünschildernde Farbe annahmen, während in der Lösung ein weniger gefärbtes Produkt zurückblieb. Dabei kam es darauf an, nicht nur den richtigen Concentrationsgrad der Lösung, sondern auch den richtigen Moment

1) A. A. Jäger, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 458.

2) J. Fritzsche, Bullet. de l'Académie impér. de St. Pétersbourg IX p. 406; Zeitschrift für Chemie 1866 p. 139 und 200; Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 290; Chem. Centralbl. 1866 p. 289.

beim Abkühlen für die Filtration zu treffen, denn das am meisten gefärbte Produkt scheidet sich zuerst aus und je früher man nach beginnendem Ausscheiden filtrirt, desto dunkler gefärbte Blätter erhält man gewöhnlich, aber desto kleiner ist auch ihre Menge. Diese Blätter zeigen lange kein besonderes Verhalten gegen andere Lösungsmittel, nachdem der Verf. sie jedoch oftmals dieser so zu nennenden Concentrationsarbeit unterworfen hatte, erhielt er endlich eine kleine Menge dunkelgrün gelber Blätter, welche beim Behandeln mit Aether ein eigenthümliches Verhalten zeigten. Sie wurden nämlich von Aether gleichsam angefressen, und es blieb anfangs ein orangefarbenes zusammenhängendes Gerippe zurück. Bei weiterem Behandeln mit Aether zerfiel auch dieses allmählig zu einem orangefarbenen Pulver, welches auf dem Filter, auf dem man es durch Aether ausgewaschen hatte, zurückblieb. Dieses Pulver ist das Chrysogen. Man darf dasselbe indess nicht zu lange auswaschen, da es in geringem Grade in Aether löslich ist; löst man es nun in der Wärme in Steinkohlenöl, so erhält man es beim Abkühlen in prachtvoll orangefarbenen, goldglänzenden, höchst dünnen Blättchen. Auf diese und ähnliche Weise gelang es dem Verf. mit unsäglicher Mühe, nach und nach 0,75 Grm. Chrysogen darzustellen, ohne doch eine weitere Garantie für seine Reinheit, als sein gleichmässiges Verhalten gegen Lösungsmittel u. s. w. zu haben. Die beiden Analysen, die der Verf. mit Produkten von zwei Darstellungen anstellte, stimmen daher auch nicht überein, zumal die erstere von beiden noch dadurch beinahe unbrauchbar gemacht wurde, dass aus dem Verf. unerklärlicher Ursache ein anorganischer Rückstand blieb, der, da er aus dem bei der Analyse benutzten Platinschiffchen herausgefallen war, sich der Rückwägung entzog. Man kann indess wol mit Sicherheit annehmen, dass das Chrysogen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und dass es sich seinem geringen Wasserstoffgehalte zufolge (4,7 Proc.) den mit Pikrinsäure verbindbaren Kohlenwasserstoffen näher anschliesst, als den gegen 14 Proc. Wasserstoff enthaltenden paraffinartigen Körpern. Das Chrysogen ist ein sehr schwer löslicher Körper, Benzol und seine Homologen sind noch seine besten Lösungsmittel. 1 Th. Chrysogen braucht jedoch 2500 Th. Benzol von gewöhnlicher Temperatur und 500 Th. kochendes Benzol zu seiner Auflösung. Auch in Essigsäure ist das Chrysogen nur sehr schwierig löslich und in Alkohol und Aether noch weniger. Die Krystalle, in denen sich das Chrysogen aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung ausscheidet, bestehen aus gut ausgebildeten rhombischen Tafeln oder aus blattartig ausgebreiteten Aggregaten von ihnen. Eine ausgezeichnete Eigenschaft des Chrysogens ist das Vermögen, grossen Quantitäten von anderen an und für sich farblosen Kohlenwasserstoffen eine schön gelbe Farbe zu ertheilen. Löst man z. B. 1 Th. Chrysogen mit 1000 Th. des in grossen



Blättern krystallisirenden Kohlenwasserstoffes  $C_{28}H_{10}$  in 5000 Th. Steinkohlenöl kochend auf, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, welche beim Erkalten durch Ausscheidung grünlich-gelber Blätter gänzlich erstarrt; ebenso erhält man einen schön grüngelben Körper durch Zusammenschmelzen beider Substanzen in den angegebenen Verhältnissen. Die so erhaltenen gelben Substanzen verhalten sich vollkommen so wie die gelben Körper, welche man aus den festen Destillationsprodukten des Steinkohlentheers erhält, und diese verdanken daher ihre gelbe Farbe einer grössern oder geringern Beimischung von Chrysogen. Anfangs glaubte der Verf. es mit Laurent's Chrysen zu thun zu haben, überzeugte sich indess bald, dass dies nicht der Fall sei. Laurent bezeichnet die Farbe des Chrysens in reinem Zustande als schön gelb, ohne allen Stich ins Orangefarbene oder Grünliche, und ein solcher, von den durch Chrysogen gefärbten Kohlenwasserstoffen gänzlich verschiedener und Laurent's Chrysen wenigstens ähnlicher Körper findet sich in der That auch in den allerletzten Produkten der Destillation des Steinkohlentheers. Der Schmelzpunkt des Chrysogens liegt bei ungefähr  $280-290^{\circ}$ . Bei dieser Temperatur schwärzt es sich indess bereits, während ein Theil mit etwas veränderten Eigenschaften sublimirt. In concentrirter Schwefelsäure ist das Chrysogen ohne grosse Veränderung löslich und fällt daraus beim langsamen Anziehen von Wasser in Gestalt feiner Flocken wieder nieder. Höchst concentrirte Salpetersäure greift das Chrysogen sehr energisch an. Durch directes Sonnenlicht werden die Lösungen des Chrysogens rasch gebleicht, wobei sich ein krystallisirtes farbloses Umwandlungsprodukt zu bilden scheint, das beim Schmelzen wieder eine orangegelbe Farbe annimmt. Indess hat der Verf. nicht zu entscheiden vermocht, ob diese Farbe von regenerirtem Chrysogen herrührte.

f) *Anilinbraun*. V. Kletzinsky<sup>1)</sup> stellt Phenylbraun<sup>2)</sup> für alle thierischen Gewebe dar, wenn man die Phenylsäure in der dazu erforderlichen Menge von Natronlauge oder Aetzammoniak auflöst, die Lösung mit einer frisch bereiteten concentrirten Lösung von Chlorkalk oder mit unterchlorigsaurem Natron versetzt und in der Kälte stehen lässt, bis die Flüssigkeit aus Grün in Dunkelblau übergegangen ist; säuert man diese Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, so erhält man eine ausgiebige substantive Flotte für Braun auf thierische Gewebe. Dieses Vergrünen und Blauwerden der Phenylsäure in ammoniakalischer Lösung durch Chlorkalk ist zugleich eine empfindliche Reaktion auf dieselbe.

1) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie, Wien 1865; Polyt. Centralbl. 1866 p. 682; Chem. Centralbl. 1866 p. 666; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 137.

2) Jahresbericht 1865 p. 613.

F. Wise<sup>1)</sup> liess sich ein Verfahren der Darstellung von Anilinbraun und Anilinviolett mit Hülfe von Rosanilin (für England) patentiren. Es besteht darin, einen Gewichtstheil Rosanilin mit einem Gewichtstheil Ameisensäure und einem halben Gewichtstheil essigsaurem Natron zu mischen, dann das Ganze auf eine Temperatur von 180—200° C. zu erhitzen. Diese Mischung beginnt zu schmelzen, wenn sie eine Temperatur von beiläufig 140° C. erreicht, und nach kurzer Zeit erscheint sie bei einer höhern Temperatur dunkelbraun; wird sie dann in Alkohol oder Holzgeist aufgelöst, so zeigt sich eine scharlachrothe Farbe. Unterbricht man hingegen die Operation nicht, wenn die Mischung dunkelbraun erscheint, sondern setzt das Erhitzen fort, bis die Mischung eine Temperatur von 248° C. erreicht hat, so erscheint dann beim Auflösen in Alkohol oder Holzgeist eine orangerothe Farbe. Setzt man die Operation fort, bis die Mischung eine Temperatur von beiläufig 265° C. erreicht, so zeigt sich dann beim Auflösen in Alkohol oder Holzgeist eine orangegelbe Farbe. Man kann die Mischung, nachdem sie irgend eine der erwähnten Farben erreicht hat, abkühlen, wodurch sie hart wird und dann sofort zum Färben und Drucken sich verwenden lässt. Um den oben erwähnten prachtvollen braunen Farbstoff zu bereiten, vermischt man die Masse, nachdem sie scharlachroth geworden ist, mit Anilinöl, im Verhältniss von 3 Gewichtstheilen Anilinöl auf 1 Gewichtstheil scharlachrothen Farbstoffs, wonach das Ganze auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird, wie vorher erklärt. Das überschüssige Anilinöl kann nach einer der bekannten Verfahrensarten von dem Farbstoff getrennt werden. Um *violetten Farbstoff* zu erhalten, werden gleiche Gewichtstheile Rosanilin und Valeriansäure (!) gemischt, dann erhitzt, bis die Mischung sich zu verdicken beginnt und die für den gewünschten Farbenton erforderliche Temperatur erreicht hat; das Violett wird nämlich um so mehr blau, je länger man das Erhitzen fortsetzt. Man lässt nachher die Mischung abkühlen und kocht sie dann in Wasser, worauf sie nach gehörigem Abkühlen verwendbar ist. Mittelst des so erhaltenen Farbstoffs können Seide und Wolle prachtvoll violett, roth- oder blauviolett gefärbt und gedruckt werden.

g) *Anilinschwarz*<sup>2)</sup>. Dullo<sup>3)</sup> giebt folgendes Verfahren der Darstellung von Anilinschwarz an. Bekanntlich erhalte man Schwarz, wenn man salzsaures Anilin mit Kalichromat oxydirt, ein ähnliches

1) F. Wise, London Journ. 1866 March. p. 217; Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 431; Dingl. Journal CLXXXI p. 305; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1358.

2) Jahresbericht 1865 p. 617.

3) Dullo, Illustr. Gewerbezeit. 1866 p. 161; Polyt. Centralbl. 1866 p. 881; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 224.



Produkt erhalte man mit Eisenchlorid und chlorsaurem Kali oxydirt; das letztere Agens allein für sich oxydirt das Anilin nur unvollkommen, weil es in der Kälte zu wenig wirkt und in der Hitze die Oxydation bis zur Zerstörung treibt. Beide in Verbindung wirken gut, allein das erhaltene Schwarz ist noch weniger rein, wie das mit chromsaurem Kali dargestellte. Es ist zwar nicht braun, aber grau. Eine bessere Darstellung eines reinen Schwarzes besteht darin, dass man das salzsaure Anilin mit Braunstein oxydirt. Man löst 10 Grm. Anilin in 60 Grm. Salzsäure, verdünnt mit 1 Liter Wasser und fügt 100 Grm. gemahlene Braunstein hinzu und noch weitere 20 Grm. Salzsäure. Nach einigen Minuten erfolgt ganz schwache Erwärmung und die Oxydation ist beendet. Der ungelöst gebliebene Braunstein fällt schnell zu Boden, während der dunkel grünblaue Farbstoff in der mehr oder weniger rothbraun oder hell rosa gefärbten Flüssigkeit suspendirt ist. Der Farbstoff wird abfiltrirt, ausgewaschen und kann dann leicht in das intensivste Schwarz verwandelt werden, indem man denselben mit kaustischer Natronlauge kocht, oder noch einfacher, indem man denselben mit etwas Ammoniakwasser vermischt. Die Verwandlung geht momentan von statten, unter Bindung von Ammoniak und Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft. Wenn man auf diese Weise im Grossen frisch dargestelltes Schwarz, das noch einen violetten Ton hat, auf grossen Spitzbeuteln abfiltrirt, so werden die obersten Schichten, die mit der Luft in Berührung kommen, am schwärzesten; man thut deshalb gut, den mit Ammoniak vermischten Farbstoff vor der Filtration einige Zeit der Luft auszusetzen und durch Erneuerung der Oberfläche die Absorption von Sauerstoff zu begünstigen. Der schwarze Farbstoff ist vollständig unlöslich; durch Salpetersäure wird er in Pikrinsäure verwandelt; von stärkster Schwefelsäure bleibt er unverändert, nur wird sein Farbenton, wie durch alle übrigen Säuren, etwas in grünschwarz verwandelt. Der Farbstoff hat insofern Aehnlichkeit mit Indigo, als er mit reducirenden Mitteln, z. B. Traubenzucker mit Natron, behandelt, sich entfärbt, aber unlöslich bleibt, während der reducirte Farbstoff durch Oxydation wieder schwarz wird. Alkoholige, saure und faule Gährung lassen den Farbstoff unverändert, und es ist nicht gelungen, irgend einen Körper aufzufinden, der eine derartige Veränderung des Farbstoffs herbeizuführen im Stande wäre, um das Schwarz löslich oder in der unlöslichen Form für Zeugdruck anwendbar zu machen. Wegen seiner Unveränderlichkeit könnte man zu dem Glauben verleitet werden, das Anilinschwarz sei Kohle. Dem ist jedoch nicht so, da reine Kohle weder in grüner, blauer, noch violetter Farbe auftreten kann, und da auch die directe Analyse darthat, dass der Farbstoff, neben überwiegenden Kohlenstoff, beträchtliche Mengen von Stickstoff und Sauerstoff enthält. Eine grosse

Menge von Versuchen war darauf gerichtet, durch Hinzufügen anderer organischer Körper zum Anilin vor der Oxydation zu veranlassen, dass gewisse elementare Körper in die Constitution des Anilin treten und das fertige Farbpoduct so weit verändern, dass dasselbe löslich gemacht werden könne. Alle diese zahlreichen Versuche haben negative Resultate ergeben; es ist zwar zweifellos, dass manche Körper, z. B. Weinsäure, Benzoësäure, Glycerin, Cyan, salpetersaures Ammoniak, fette Oele und noch viele andere, in die Constitution des Anilin bei der Oxydation eintreten, aber entweder wird durch dieselben eine leichtere Zerstörbarkeit des Anilin bewirkt, oder der Farbenton des Produkts wird verschlechtert, — in keinem Fall ist es aber gelungen, einen Körper zu finden, der durch sein Hinzutreten den Grundcharakter des schwarzen Farbstoffs verändert hätte. — Der Hauptgrund, warum der Farbstoff auf der vegetabilischen und thierischen Faser nicht haftet, also für Zeugdruck nicht brauchbar ist, ist der, dass derselbe zu grob fällt, man mag die Manipulationen bei der Fällung verändern, wie man wolle. Wegen dieses grobkörnigen Molekularzustandes ist derselbe auch nicht zur Tinte zu verwenden, weil er sich zu schnell absetzt; ebenso wenig ist er es zur Färberei. Für Wolle und Seide ist er noch am besten verwendbar, für Baumwolle ist er unbrauchbar. Man beizt die Farbstoffe erst mit Eisenlauge, taucht sie darauf in die sehr verdünnte Anilinlösung und oxydirt.

Diese hier beschriebene Einwirkung des Braunstein auf salpetersaures Anilin ist immer dieselbe, wenn man das sogenannte leichte Anilinöl, wie es allgemein im Handel vorkommt, vor sich hat. Es sind dieses die Oele, die man die „schwerarbeitenden“ beim Blau-process nennt und die sich durch grosse Stabilität und schwere Zersetzlichkeit charakterisiren. Die sogenannten „leichtarbeitenden“ Oele, die noch zu den leicht siedenden Anilinölen gehören, charakterisiren sich durch leichte Zersetzbarkeit und halten diesen Charakter auch dem Braunstein gegenüber fest. Wenn man die salzsaure Lösung dieser Oele mit Braunstein oxydirt, so wird der kleinste Theil des Farbstoffs als unlöslich gefällt, während sich der grösste Theil als rothbrauner Farbstoff in Wasser löst. Der Braunstein bietet ein vortreffliches Mittel, um den Grad der Zersetzlichkeit der leicht siedenden Anilinöle zu bestimmen. In demselben Grade, in dem die leicht siedenden Oele beim Blau- oder auch beim Rothprocess zersetzt, resp. zerstört werden, wird durch Braunstein in der salzsauren Lösung der Farbstoff nicht als schwarzer, unlöslicher niedergeschlagen, sondern als rothbrauner gelöst. Die oben angegebenen Verhältnisse, 10 Grm. Anilin, 60—80 Grm. Salzsäure, 1 Liter Wasser und 10 Grm. Braunstein, können als maassgebend betrachtet werden. Eine Skala kann sich hierbei jeder Chemiker leicht selbst bilden; man kann entweder



die Quantität des breiartigen Niederschlags nach dreistündigem ruhigen Stehen, oder die Intensität der abfiltrirten Farbenbrühe messen. Die eine wie die andere Probe ist gleich gut. Gegen die schwer siedenden Oele verhält sich Braunstein anders. Das Oxydationsprodukt ist nicht locker pulverig; je schwerer siedend das Oel war, desto mehr rothbrauner Farbstoff löst sich im Wasser und die in Alkohol lösliche Harzmasse löst sich mit schmutzig rothbrauner Farbe. Ist das Oel weniger schwer siedend, so löst sich weniger Farbstoff im Wasser, und der in Alkohol lösliche Farbstoff ist schöner roth, während ein brauner, pulveriger Farbstoff in Alkohol ungelöst bleibt. Ein auffallendes Verhalten gegen Braunstein zeigte ein Anilinöl, das der Verf. aus zweiter Hand erhalten hatte, dessen Bezugsquelle nicht zu erfahren war und das auf der Grenze zwischen leicht und schwer siedenden Oelen stand. Nach der Oxydation war das Wasser ungefärbt, während der Niederschlag nicht harzartig floss, wol aber einen harzartigen Zusammenhang zeigte. Mit Alkohol behandelt, löste sich ein grüner Farbstoff von ausgezeichneter Reinheit, Schönheit und Feuer, während ein brauner, pulveriger Körper ungelöst blieb. Die grüne Lösung verwandelte sich beim Kochen schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in ein reines Blau, dann in Violett und schliesslich in ein schönes Rosa, welche Farbe bestehen blieb. Zahlreiche Versuche, leichte und schwere Oele so zu mischen, dass der Siedepunkt dieses Oeles künstlich hergestellt wurde, ergaben insofern kein Resultat, als diese Mischungen zwar den Siedepunkt hatten, aber nicht die brillanten Farbenercheinungen zeigten wie das Originalöl. Wodurch die Brillanz und Reinheit der Farben bedingt war, ist nicht zu ermitteln gewesen; selbstredend liegt der Grund in der Fabrikation des Anilin, entweder in der Natur der Rohöle oder in der weiteren Behandlung derselben. Es scheint nicht zweifelhaft, dass, wenn es gelänge, solches Anilin constant herzustellen, die Oxydation mittelst Braunstein nicht blos die billigste und kürzeste, sondern auch die gefahrloseste wäre, um ein sehr brillantes Fuchsin herzustellen. Das chemisch reine Anilin verhält sich gegen Braunstein wie die schwer siedenden Oele. Wenn man mit dem Zusatze der Salzsäure sehr vorsichtig ist, so erhält man harzartige Oxydationsprodukte, die sich in Alkohol zum Theil mit unreiner rothbrauner Farbe lösen. Setzt man etwas zu viel Salzsäure hinzu, so geschieht die Oxydation so heftig, dass Alles zerstört wird. Es ist also anzunehmen, dass reines Anilin auf dem jetzt üblichen Oxydationswege keine Farben giebt.

Lauth <sup>1)</sup> theilt seine Beobachtungen über Paraf's Schwarz <sup>2)</sup>

1) Lauth, *Bullet. de la société d'encouragement* 1866 Février p. 90; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 735.

2) *Jahresbericht* 1865 p. 617.

mit. Der Genannte hatte zum Drucken mit Anilinschwarz ein Verfahren angegeben, bei dem er Kieselflussssäure, chloresures Kali und Anilinsalz ohne ein Metallsalz anwendet. Der Verf. hat nun gefunden, dass, wenn man diese Farbe in Porcellangefässen bereitet und auch ohne Verwendung von Metall auf das Zeug aufträgt, man kein Schwarz, sondern nur ein mattes Graublau erhält. Drückt man jedoch mit einer Metallplatte, oder bereitet man die Farbe, wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt, in kupfernen Gefässen, so erhält man ein schönes Schwarz. Die Berührung der Paraf'schen Farbe mit metallischem Kupfer reicht also hin, um die erstere zur Erzeugung von Anilinschwarz geeignet zu machen. Es rührt dies daher, dass, wie der Verf. sich überzeugte, diese Farbe das Kupfer mit grosser Leichtigkeit, beinahe augenblicklich, auflöst. Die Menge des Kupfers, die nöthig ist, um der Paraf'schen Farbe die Eigenschaft, schwarz zu färben, zu geben, ist übrigens höchst gering und lässt sich weder durch Schwefelammonium, noch durch Ferrocyankalium entdecken. Dennoch ist die Menge Kupfer, so gering sie auch sein mag, unbedingt nothwendig, aber auch hinreichend, um Schwarz zu entwickeln. In der Asche von Stoffen, die mit Paraf'schem Schwarz bedruckt waren, hat der Verf. übrigens Kupfer in ziemlicher Menge nachweisen können.

Balard<sup>1)</sup> giebt einen kritischen Bericht über die Geschichte des Anilinschwarzes und die verschiedenen Arten desselben.

Rosenstiel<sup>2)</sup> theilt in Anschluss an seine früheren Mittheilungen<sup>3)</sup> über Darstellung von Anilinschwarz und über die Rolle, welche das Kupfer dabei spielt, Folgendes mit. In der allegirten Arbeit machte der Verf. auf die wichtige Rolle des chloresuren Ammoniaks aufmerksam. Bei den früheren Versuchen wurde das Anilinschwarz mit einer kupfernen oder bronzenen Druckwalze auf den Baumwollstoff aufgedruckt, was der Vermuthung Raum gegeben, dass der blosse Contact des Metalles günstig auf die Entwicklung des Schwarz wirken würde. Neue Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Vermuthung. Der Verf. liess sowol das von Paraf vorgeschlagene, als auch das von ihm empfohlene Schwarz mit Handformen aufdrucken, wobei man alle Vorsichtsmaassregeln traf, um die Gegenwart des Kupfers zu vermeiden. Auf dasselbe Baumwollzeug wurde gleichzeitig ein Normalschwarz mit Schwefelkupfer gedruckt, wonach man die Proben der für Anilinschwarz allgemein

1) Balard, Bullet. de la société d'encouragement 1866 p. 75 (im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1866 p. 182).

2) Rosenstiel, Bullet. de la société industr. de Mulhouse 1866 p. 481; Dingl. Journal CLXXX p. 65; Monit. scientif. 1866 p. 360; Bull. de la société chim. 1866 V p. 235; Chem. Centralbl. 1866 p. 313.

3) Jahresbericht 1865 p. 618.



üblichen Behandlung unterzog. Die zwei ersteren Gemische gaben nur eine schmutzige blaue Farbe, während das Normalschwarz sich gut entwickelte. Dieser Versuch wurde oft wiederholt und lieferte beständig dieselben Resultate. Es ist daher gewiss, dass weder das Schwarz mit Chlorsäure, noch dasjenige mit chlorsaurem Ammoniak, sich ohne die Gegenwart von Kupfer entwickelt. Folgender Versuch zeigt deutlich den günstigen Einfluss des Kupfers. Wenn man mit einer Handform, deren (erhabenes) Muster aus Kupfer oder aus Messing besteht, ein Baumwollzeug berührt, auf welches man ein Gemisch ohne Kupfer gedruckt hat, so erhält man Schwarz an den Stellen, welche das Kupfer berührte, also ein schwarzes Dessin auf grauem Grunde. Andere Metalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt, die leichtflüssige Legirung, welche versucht wurden, gaben nur negative Resultate. Um das geringste erforderliche Verhältniss von Kupfer zu ermitteln, liess der Verf. mit Handformen Gemische aufdrucken, welche per Liter Farbe 1 Milligrm. bis 2 Grm. Kupfer (in Form von Schwefelkupfer) enthielten. Das dunkelste Schwarz lieferte das Gemisch, welches 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Grm. Kupfer per Liter enthielt. Ein grösseres Verhältniss von Kupfer erhöht die Intensität des Schwarz nicht mehr. Wenn man nur ein kleines Zeugstück mit der Farbe ohne Kupferzusatz mittelst der Walze bedruckt, so entwickelt sich das Schwarz gut. Anders sind aber die Resultate, wenn man mit derselben Walze eine grosse Anzahl von Stücken bedruckt, ohne auszusetzen; das Schwarz entwickelt sich dann nur mehr langsam, was daher zu rühren scheint, dass die der Walze entzogene Kupfermenge unzureichend wird, nachdem die Walze durch die Farbe abgebeizt worden ist. Man thut daher gut, dem Gemische eine Quantität Schwefelkupfer zuzusetzen, welche 1 Grm. Kupfer per Liter Farbe entspricht. Alsdann erhält man ein schönes Schwarz, welches selbst die zartesten Gewebe nicht schwächt. (Diese Beobachtung gilt nicht für das Paraf'sche Schwarz, welches sehr sauer ist und daher der Walze nicht genug Kupfer entzieht, um Schwarz zu bilden.) Die in die Farbe hierbei (in Form von Schwefelkupfer) eingeführte Kupfermenge ist so gering, dass dieses Schwarz sich vollkommen für Artikel mit Krappfarben eignet. Um die Frage zu lösen, welches Agens bei der Druckfarbe die Walze am meisten angreift, das chlorsaure Ammoniak oder das chlorwasserstoffsäure Anilin, druckte der Verf. mittelst einer Handform einen Grund (Boden) von chlorsaurem Ammoniak und einen anderen von chlorwasserstoffsäurem Anilin; alsdann druckt er mittelst einer Walze dieselben Farben darüber, aber im umgekehrten Sinne, so dass Streifen von chlorwasserstoffsäurem Anilin über den Grund von chlorsaurem Ammoniak zu liegen kamen, und umgekehrt. Die Streifen des ersten Systems wurden schwärzer als diejenigen des zweiten, woraus

man schliessen kann, dass das chlorwasserstoffsäure Anilin der Walze mehr Kupfer entzog. Der Kupferverlust, welchen die Walzen bei Anwendung dieses Schwarz erleiden, kann darum nicht in Betracht kommen, weil alle Gemische, welche chlorwasserstoffsäures Anilin enthalten, den Walzen eben so viel Kupfer entziehen werden. Nachdem nun die Nothwendigkeit der Gegenwart des Kupfers hinreichend erwiesen war, hat der Verf. noch die Wirkungsweise desselben zu bestimmen gesucht.

Hinsichtlich der *Wirkung*, welche ein *Kupferoxydsalz* auf ein *Anilinsalz* ausüben kann, sind nur zwei Fälle möglich: das Kupfer tritt entweder in Verbindung und bildet einen integrierenden Theil des Schwarz; oder es wirkt oxydirend, indem es sich selbst reducirt. Was den ersteren Fall betrifft, so wurde Anilinschwarz dargestellt, indem man ein Anilinsalz mit einem chlorsauren Salze erhitzt und zwar mit oder ohne Zusatz von Kupfersalz; das gebildete Schwarz, welches ein dunkelgrünes Pulver ist, enthielt aber niemals Kupfer; übrigens schliesst die geringe Menge Kupfer, welche hinreicht, um Schwarz auf dem Stoffe zu erzeugen, diesen Gedanken schon aus. Wenn das Kupferoxydsalz als Oxydationsmittel wirkt, so wird es reducirt, es kann dann in Berührung mit einem chlorsauren Salze wieder zu Oxydsalz werden und so durch seine abwechselnde Reduktion und Oxydation als Zwischenmittel zwischen dem chlorsauren Salze und Anilinsalze dienen. Diese Theorie ist so einfach und so wahrscheinlich, dass sie allgemein Eingang fand; leider stimmt sie nicht mit den Thatsachen überein. Wie erwähnt, nimmt diese Theorie an: 1) die Reduktion des Kupferoxydsalzes; 2) die Wiederoxydation des gebildeten Kupferoxydsalzes, in Berührung mit der Luft oder dem chlorsauren Salze. Die letztere Reaktion erfolgt leicht und sicher, wenn dem Kupferoxydsalz ein Lösungsmittel wie Salmiak oder Salzsäure dargeboten ist, eine Bedingung, welche in dem vom Verf. untersuchten Falle realisirt ist. Aber die erstere Reaktion kann unter den in der Praxis stattfindenden Umständen keineswegs erfolgen. Wenn die Reduktion erfolgen würde, so müsste in dem gegebenen Falle Kupferchlorür entstehen, welches bekanntlich die Eigenschaft besitzt, das Kohlenoxyd zu absorbiren. Verf. hat sich versichert, dass diese Absorption auch in Gegenwart des chlorwasserstoffsäuren Anilins erfolgt. Man hat folglich hiermit ein sehr einfaches Mittel, um zu erfahren, ob eine Reduktion des Kupfersalzes stattfindet. Das für diese Versuche erforderliche Kohlenoxydgas kann man nicht über Quecksilber sammeln, welches an und für sich das Kupferchlorid reducirt; man sammelte es daher entweder in chlorwasserstoffsäurem Anilin oder in Kupferchlorid. Die Versuche ergaben: 1) dass ein kaltes Gemisch von Kupferchlorid und chlorwasserstoffsäurem Anilin das Kohlenoxyd-



gas nicht absorbiert, in der Kälte findet daher keine Reduktion des Kupfersalzes statt; 2) ein Gemisch derselben Substanzen, mehrere Stunden lang bei abgeschlossener Luft auf  $30^{\circ}$  C. erhitzt, absorbiert ebenso wenig das Gas; 3) dasselbe Gemisch, welches einige Zeit gekocht hat, giebt Anilinschwarz und absorbiert alsdann das Kohlenoxyd. Somit findet unter den in der Praxis gegebenen Umständen zwischen dem Anilinsalz und dem Kupfersalz keine Wirkung statt.

Folgender Versuch zeigt, dass das Kupfersalz nicht das Zwischenmittel zwischen dem oxydirenden Medium und der oxydirbaren Substanz ist: Wenn man Zeugstückchen, welche mit reinem oder ein Kupfersalz enthaltendem chlorwasserstoffsäurem Anilin imprägnirt sind, in einer Atmosphäre aufhängt, die ein wenig Chlor, Ozon oder Antozon enthält, so erhält man Schwarz, und in diesem Falle begünstigt die Gegenwart des Kupfersalzes die Oxydation nicht mehr. Rosenstiel druckte auf Baumwollzeug Gemische von reinem Kupferchlorid und chlorwasserstoffsäurem Anilin, oder von salpetersäurem Kupferoxyd und salpetersäurem Anilin, und diese Gemische entwickelten kein Schwarz; man erhielt aber ein mehr oder weniger intensives Schwarz, als man ein Gemisch von salpetersäurem Kupferoxyd und chlorwasserstoffsäurem Anilin, oder von Kupferchlorid und salpetersäurem Anilin aufdruckte; im letzteren Falle erklärt sich die Bildung des Schwarz durch die Wirkung des Chlors, welches das Gemisch von salpetersäuren und salzsauren Salzen erzeugt hatte.

Endlich war nun noch die Wirkung des Kupfers auf das chloresäure Ammoniak zu untersuchen. Um sich den in der Praxis gegebenen Umständen so viel als möglich zu nähern, imprägnirte der Verf. Baumwollzeuge mit Auflösungen von reinem chloresäurem Ammoniak oder solchem, welches ein wenig Kupferchlorid enthielt; nach dem Austrocknen des Gewebes bestimmte er die Quantität des in einem Quadratdecimeter enthaltenen chloresäuren Salzes. Diese Zeuge wurden in der Luft bei der mittleren Temperatur von  $16^{\circ}$  aufgehängt; man wiederholte die erwähnte Bestimmung von Zeit zu Zeit und es ergab sich keine Zersetzung des chloresäuren Salzes. Sogar nach fünf Tagen hatte sich die Menge des chloresäuren Salzes nicht geändert. Dies scheint zu beweisen, dass unter den erwähnten Umständen das chloresäure Ammoniak viel beständiger ist, als man gewöhnlich glaubt. Die Resultate ändern sich aber, wenn man bei der Temperatur von  $35^{\circ}$  operirt. Es ergibt sich dann eine Zersetzung sowohl des reinen als des kupferhaltigen chloresäuren Ammoniaks, aber letzteres zersetzt sich viel schneller; so hatte nach Verlauf einer Stunde das reine chloresäure Ammoniak 5,5 Proc. und das kupferhaltige 46 Proc. verloren. Es ist folglich erwiesen, dass das chloresäure Ammoniak sich in Gegenwart eines Kupfersalzes schneller zersetzt. Zur Erklärung

der Reaktion, welche diese Zersetzung hervorbringt, sind zwei Fälle möglich. Erster Fall. — Das Kupfer wirkt auf das chlorsaure Ammoniak wie das Kobalthyperoxyd auf eine Chlorkalklösung, wobei nach Fleitmann<sup>1)</sup> ein höheres Kobalthyperoxyd entsteht, welches sehr unbeständig ist und sich augenblicklich in Sauerstoff und ein niederes Hyperoxyd zersetzt, daher eine Chlorkalklösung von 50° Temperatur mit einer Spur von Kobaltoxyd eine regelmässige Sauerstoffentbindung liefert, indem dieses Oxyd sich fortwährend in das höhere Hyperoxyd verwandelt und wieder auf das niedere Oxyd reducirt. Derselbe Versuch gelingt auch sehr gut mit dem Kupferoxyd. Da das Kobalt- und das Kupferoxyd in gleicher Weise auf den Chlorkalk wirken, so war es interessant, ihre Wirkung auf das chlorsaure Ammoniak zu ermitteln; es ergab sich aber, dass weder das eine noch das andere Oxyd mit letzterem Salze eine Sauerstoffentbindung hervorbringt. Der Verf. wollte jedoch wissen, ob das Kobaltoxyd die Bildung des Schwarz nicht begünstigen könne; eine Portion Druckfarbe für Schwarz mit chlorsaurem Ammoniak wurde daher in drei Theile getheilt: der erste Theil wurde rein aufgedruckt, in den zweiten brachte man eine Quantität Kupfer (in Form von Schwefelkupfer) entsprechend 2 Grm. per Liter, in die dritte ebenso viel Kobaltoxyd. Diese Farben wurden mit Handformen auf dasselbe Gewebe gedruckt und dann der gewöhnlichen Behandlung für Schwarz unterzogen. Die Druckfarbe mit Kupferzusatz gab ein schönes Schwarz (von derselben Intensität wie dasjenige, welches man mit der freien Chlorsäure erhält), diejenige mit chlorsaurem Ammoniak gab ein schwärzliches Blau und diejenige mit Kobaltoxyd eine Zwischenfarbe. Zweiter Fall. — Es kann sich chlorsaures Kupferoxyd bilden und dieses Salz würde sich leichter zersetzen, als das chlorsaure Ammoniak. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, bereitete der Verf. reines chlorsaures Kupferoxyd, imprägnirte Baumwollzeuge mit seiner Auflösung, trocknete sie und bestimmte den Gehalt an chlorsaurem Salze per Quadratdecimeter Zeug. Aus diesen Bestimmungen ging hervor, dass das chlorsaure Kupferoxyd sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert, hingegen rasch bei 35°. Das chlorsaure Kupferoxyd wirkt auch rascher als alle anderen chlorsauren Salze auf das Anilinsalz. Wenn man Gemische von chlorwasserstoffsäurem Anilin und verschiedenen chlorsauren Salzen in dasselbe, auf beiläufig 30° erhitze Wasserbad stellt, so sieht man, dass sich das Schwarz in dem Gefässe bildet, welche das chlorsaure Kupferoxyd enthält, die anderen schwärzen sich nicht bei dieser Temperatur. Es ist nun schliesslich nur noch zu untersuchen, wie sich das chlorsaure Kupferoxyd in den für das Anilin-

1) Jahresbericht 1865 p. 269.



schwarz vorgeschlagenen Gemischen bilden kann. Wenn man annimmt, dass das Kupfer ursprünglich als schwefelsaures Salz oder als Chlorid vorhanden ist, so lässt sich leicht eine doppelte Zersetzung zwischen dem Kupfersalze und dem chlorsauren Ammoniak denken; ist aber das chlorsaure Kupfer einmal zersetzt, so hinterbleibt entweder Kupferchlorid oder Kupferoxyd, welches wieder in Chlorat übergehen muss, damit die Oxydation fort dauere. Es lässt sich nun annehmen, dass in der Druckfarbe für Anilinschwarz chlorsaures Kupferoxyd sich bilde und das salzsaure Anilin durch dieses Chlorat oxydirt werde. Das Kupferchlorat wirkt unter allen Chloraten am kräftigsten auf das salzsaure Anilin, aber nicht durch das Kupferoxyd, sondern durch Ozonabgabe.

Gebr. Depouilly<sup>1)</sup> stellen Anilingrau durch Einwirken lassen von Aldehyd auf Anilinviolett dar. Man löst 10 Kilogr. (mit chromsaurem Kali dargestelltes) Anilinviolett *en pâte* in 11 Kilogr. Schwefelsäure von 66° B. und setzt zu der abgekühlten Lösung 6 Kilogr. käufliches Aldehyd. Die Reaktion beginnt sofort und ist nach einigen Stunden beendet. Das Gemisch wird dann mit Wasser verdünnt und aus der Flüssigkeit der Farbstoff auf gewöhnliche Weise gefällt.

b) *Naphthylfarben*. E. Chapman<sup>2)</sup> studirte die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphthylamin. Perkin und Church haben schon 1856<sup>3)</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphthylamin eine rothe Base erhalten, die sie Azodinaphthylidiamin nannten, und die sie für identisch mit einer anderen Substanz hielten, welche sie aus Dinitronaphthalin mittels nascirenden Wasserstoffs darstellten. Später<sup>4)</sup> änderten dieselben Chemiker ihre ursprüngliche Formel dieses Körpers  $C_{10}H_8N_2O$  nach genauerer Untersuchung in  $C_{20}H_{15}N_3$  um. Ist diese letztere Formel richtig, so bleibt es unklar, wie ein Körper von der Zusammensetzung des Azodinaphthylidamins aus dem Dinitronaphthalin auf die oben erwähnte Weise entstehen kann. In der That konnte ihn der Verf. bei Wiederholung des Versuches auch nicht erhalten, sondern bekam eine dunkelgrüne

1) Gebr. Depouilly, *Bullet. de la société chim.* 1866 VI p. 174.

2) E. Chapman, *Journ. of the chem. Society* (2) 1866 IV p. 135; *Chem. Centralbl.* 1866 p. 699.

3) *Chemic. Gazette* No. 323 p. 139; *Journ. of the chem. Society* IX p. 1; *Journ. für prakt. Chemie* LXVIII p. 248; *Chem. Centralblatt* 1856 p. 604.

4) *Journ. of the chem. Society* (2) I p. 207; *Chem. Centralbl.* 1863 p. 913.

Substanz von schwach basischen Eigenschaften, die er nicht weiter untersucht hat. Zufällig entdeckte aber der Verf. das Azodinaphthyl-diamin unter den Produkten der Einwirkung von Zinkäthyl auf ein Gemenge von Nitro- und Dinitronaphthalin, und als er den Versuch so wiederholte, dass ein derartiges Gemenge in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt wurde, trat gleichfalls die ausgezeichnete violette Färbung des Azodinaphthyldiamins auf. Dieselbe verschwindet indess sehr bald wieder, so dass der Verf. erst noch weitere Versuche anzustellen beabsichtigt. Die Bildung des Azodinaphthylamins unter diesen Umständen lässt sich so erklären, dass nascirender Wasserstoff aus Dinitronaphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$  und aus Nitronaphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$  erzeugt; treten nun diese beiden Substanzen unter Elimination von Wasser zusammen, so bildet sich Azodinaphthyl-diamin:  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} = \text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Wendet man bei der Darstellung des Azodinaphthylamins statt 1 Aeq. salpetrige Säure auf 2 Aeq. Naphthylamin gleiche Aequivalente beider Substanzen an, so erhält man das Azodinaphthyl-diamin in unreinerem Zustande. Löst man dieses Produkt in Alkohol, fügt Salzsäure und Aether hinzu und verdünnt das Ganze mit Wasser, so schwimmt der Aether kupfer-roth gefärbt oben auf; während der andere Theil der Flüssigkeit violett gefärbt erscheint. Der Aether lässt nach dem Verdunsten einen bräunlichen gummiartigen Rückstand. Da diese Substanz sich nur bei Gegenwart überschüssiger salpetriger Säure zu bilden scheint, so versuchte sie der Verf. darzustellen, indem er eine angesäuerte Lösung von salzsaurem Naphthylamin mit einer gleichfalls angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kali zusammenbrachte. Unter diesen Umständen blieb die Flüssigkeit klar, nur eine geringe Gasentwicklung, offenbar Stickstoff, trat ein. Nach Verlauf von 10 Minuten wurde indess die Flüssigkeit dicklich und eine pechartige Substanz schied sich nach und nach ab, während die Gasentwicklung fort dauerte. Lässt man diese Reaktion nicht bis zu diesem Punkte vorschreiten, sondern versetzt man die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit, wenn schon eine Ausscheidung stattgefunden hat, mit Ammoniak, so fällt Azodinaphthyl-diamin im Zustande grosser Reinheit nieder. Wendet man statt Ammoniak eine alkoholische Lösung von Naphthyl-diamin an und fügt dieselbe tropfenweise hinzu, so kommt man gleichfalls zu einem Punkte, bei welchem Azodinaphthyl-diamin abgeschieden wird. Dagegen erzeugen Kali und Natron rothbraune Niederschläge, die keine Spur basischer Eigenschaften zeigten. Dieselben werden abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, und bei  $100^0$  getrocknet. Sie bilden dann ein chocoladenbraunes geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwach löslich, in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich ist. Man erhält jedoch



keine Krystalle aus diesen Lösungen. In concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz mit grüner Farbe aufgelöst, fällt jedoch unverändert beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Concentrirte Salpetersäure löst dieselbe, ändert aber gleichzeitig ihre Zusammensetzung. Die Farbe der alkoholischen Lösung wird durch Säuren nicht verändert, und es lassen sich überhaupt mit der fraglichen Substanz keinerlei Verbindungen erhalten. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie schnell entfärbt. Das Mittel mehrerer Analysen ergab: 82,1 C, 4,87 H, 7,93 N, 5,10 O, woraus der Verf. jedoch keine zufriedenstellende Formel ableiten konnte. Da bei der Darstellung dieser Substanz genug Salzsäure vorhanden ist, um sowol das Naphthylamin als das Kali des salpetrigsauren Salzes zu sättigen, so findet die Reaktion in Wirklichkeit auf das salzsaure Naphthylamin statt. Es ist daher möglich, dass die salpetrige Säure in dem Naphthylaminsalz Veränderungen bewirkt, die erst durch Hinzufügung des Alkalis vervollständigt werden. Die oben erwähnte schwarze Substanz, die sich bildet, wenn man eine Lösung von salzsaurem Naphthylamin mit Salzsäure und überschüssigem salpetrigsauren Kali zusammenstellen lässt, ist gleichfalls unkrystallisirbar und nur sehr schwer in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff zu einer gelben Flüssigkeit löslich, in alkoholischem Ammoniak dagegen leicht zu einer braunen Flüssigkeit löslich, aus welcher Säuren die unveränderte Substanz ausfällen. Schon bei 100° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein, durch welche der Körper 6 Proc. seines Gewichtes verliert. Verbindungen konnten nicht erhalten werden, da der Körper entweder sehr indifferent ist, oder durch stärkere Reagentien verändert wird. Seine Lösung wird durch nascirenden Wasserstoff gleichfalls entfärbt. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die oben beschriebene braune Substanz lässt sich der fragliche schwarze Körper nicht erhalten. Aus den Analysen leitet der Verf. für letzteren die Formel  $C_{20}H_{10}N_4O_3$  ab und drückt seine Entstehung aus Naphthylamin durch folgende Gleichung aus:  $2(C_{10}H_9N) + 6HN O_2 = C_{20}H_{10}N_4O_3 + 7H_2O + 4N$ . Jodwasserstoffsäures Monäthyl-naphthylamin erzeugt bei Einwirkung salpetriger Säure oder salpetrigsauren Kalis offenbar dieselben Produkte wie das Naphthylaminsalz. Löst man nämlich 2 Aeq. des ersteren in Wasser und fügt dazu 1 Aeq. salpetrigsaures Kali mit 1 Aeq. Kali vermischt, so fällt eine Base nieder, die alle charakteristischen Eigenschaften des Azodinaphthyl-diamins zeigt. Letzterer Körper unterscheidet sich sehr gut von dem äthylirten Azodinaphthyl-diamin, welches sich mit violetter Farbe in Alkohol löst und durch Hinzusetzen von Säuren carmoisinroth wird, während das Azodinaphthyl-diamin sich mit Orangefarbe auflöst und durch Säuren violett wird.

Zur Gewinnung reinen Naphthalins aus den Rohpro-

dukten der Theerdestillation empfiehlt Muth<sup>1)</sup> die meist braunröthlich gefärbten Naphthalinkrystalle, welche sich aus den ölartigen Produkten der Theerdestillation absetzen, zu pulvern, mit dem doppelten Volumen Quarzsand durch Reiben innig zu vermengen und so in einer ca. 4'' hohen Schicht auf ein geräumiges, kastenförmiges Wasserbad zu bringen. Das Pulver wird mit einem Tuch bedeckt und auf das Wasserbad eine genau passende, hölzerne Kiste gestürzt. Schon unter dem Kochpunkte des Wassers sublimirt das reine Naphthalin und setzt sich in grossen durchsichtigen Scheiben an den Wandungen der Kiste ab; zurück bleibt eine sehr harte, feste Masse. Das gewonnene Naphthalin ist wasserhell und beinah geruchlos.

i) *Farbstoffe aus Carbolsäure.* H. Caro<sup>2)</sup> (in Verein mit Wanklyn) hat bei seinen Untersuchungen über die Rosolsäure gefunden, dass dieselbe aus dem Rosanilin durch die nämliche Methode erhalten werden kann, wie Carbolsäure aus dem Anilin. Die Beobachtung deutet auf das Bestehen eines gemeinsamen Kohlenwasserstoffkernes in Rosolsäure und Rosanilin, und zeigt die farbenerzeugende Säure und die farbenerzeugende Base als Glieder einer und derselben natürlichen Familie. Rosolsäure wurde zuerst von Runge 1834<sup>3)</sup> in dem Kohlentheere entdeckt und von ihm durch Behandlung der Rückstände von der Darstellung der Carbolsäure mit Kalk dargestellt. Trotzdem gerieth dieser interessante Farbstoff mehr oder weniger wieder in Vergessenheit, bis Tschelnitz 1857<sup>4)</sup> seine Entstehung abermals bei der längeren Einwirkung von Kalk auf Carbolsäure beobachtete. In den folgenden Jahren fand H. Müller<sup>5)</sup>, dass eine Quantität rohen carbolsauren Kalks, die sich monatelang in einem warmen Raume befunden hatte, in eine rothe Masse übergegangen war, die bei der Behandlung mit Wasser eine prachtvoll dunkelrothe Färbung gab, und um dieselbe Zeit theilte auch A. Smith<sup>6)</sup> eine Beobachtung mit, dass Kalk in Berührung mit Carbolsäure eine rothe Substanz erzeuge. Diese rothe Farbe rührte von der Gegenwart eines rosolsauren Salzes her, und man stellte nun die ersten Versuche zu ihrer künstlichen Erzeugung an, indem man erst Dämpfe von Carbolsäure über erhitzten Kalk gehen liess, und dann mit mehr Erfolg, indem man phenylsaures Natron mit Mangansuperoxyd erhitzte. Dussart

1) Muth, Buchner's Repert. XI p. 359; Dingl. Journal CLXXXII p. 486; Polyt. Notizbl. 1866 p. 319; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 498.

2) H. Caro, Chemic. News 1866 No. 347 p. 37; Phil. Magaz. 1866 XXXII p. 126; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 563; Chem. Centrallbl. 1866 p. 683.

3) Poggend. Annal. XXXI p. 65, 512; XXXII p. 308, 323.

4) Jahresbericht 1857 p. 366.

5) Jahresbericht 1858 p. 464.

6) Jahresbericht 1859 p. 511.



fand hierauf, dass Rosolsäure mit überschüssigem Kalke und Kali destillirt, wieder Carbolsäure regenerire, und Jourdin <sup>1)</sup>, dass Rosolsäure leicht bei Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Chlorid auf Carbolsäure entstehe. Ferner beobachtete F. Fol <sup>2)</sup> die Bildung eines Farbstoffs, den er Xanthophenylsäure nannte, aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Phenol, und aus arseniger Säure und Phenyl-Cressylsäure oder ähnlichen Substanzen, und endlich stellten Schützenberger und Sengenwald rosolsaure Salze durch Erhitzen der Substitutionsprodukte dar, die sie bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenylalkohol erhalten hatten.

Alle diese Methoden beruhen auf einer mehr oder weniger directen Oxydation. Auf einem gänzlich hiervon verschiedenen Wege erzeugte Monnet Rosolsäure, indem er Sulfophenylsäure mit Jodamyl auf 130° erhitzte, während Perkin und Duppa durch Einwirkung von Phenylsäure auf Bromessigsäure bei 120°, oder durch Erhitzen eines Gemenges von Jod, Carbolsäure und von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure etc. die Rosolsäure erhielten. Endlich haben Kolbe und Schmitt <sup>3)</sup> gezeigt, dass, wenn man 1 Th. Oxalsäure mit 1½ Th. farblosem Kreosot des Handels und mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 140—150° erhitzt, man eine mit Runge's Rosolsäure identische Säure erhalten kann.

Wie man sieht, ist bei den vorstehenden Untersuchungen nirgends der Grad von Reinheit des zu den Versuchen angewandten Phenols angegeben, und der Verf. hat sich daher zwei Fragen gestellt, die er durch die folgende Untersuchung entscheiden will: Ob nämlich, wenn die Bildung der Rosolsäure lediglich durch oxydirende Agentien erfolgt, die Gegenwart von Cressylalkohol neben dem Phenylalkohol unumgänglich nothwendig ist; und ob andererseits die Bildung von Rosolsäure aus einem von Cressylalkohol vollkommen freien Phenol gelingt, wenn man ein Glied der Fettsäurereihe als Reaktionsmittel benutzt. Das absolut reine Phenol, welches der Verf. zu seinen Versuchen verwandte, stellte derselbe sich aus salicylsaurem Kalke (aus Gaultheriaöl) dar. Es siedete bei 184° (corrigirt) und schmolz bei 41—42°. Es zeigte einen weinartigen Geruch und keine Neigung zu zerfließen. Eine Mischung von Phenyl- und Cressylalkohol erhielt der Verf. durch wiederholte fraktionirte Destillation der höher siedenden Theile des im Handel vorkommenden Cressols. Die Flüssigkeit war farblos, stark lichtbrechend, von schwachem, angenehmem Geruche und besass einen Siedepunkt von 194—199°. Schliesslich stellte der Verf. etwas

1) Jahresbericht 1861 p. 536.

2) Jahresbericht 1862 p. 581.

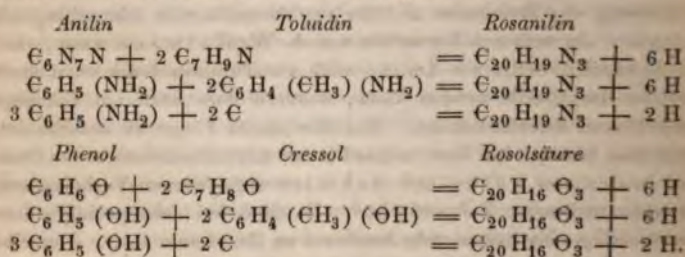
3) Jahresbericht 1861 p. 536.

Cressylalkohol dar, indem er ganz reines salzsaures Toluidin mit salpetriger Säure behandelte und die Lösung zum Kochen erhitzte. Unter Entwicklung von Stickstoff scheidet sich Cressylalkohol als schweres braunes Oel ab, das mit Nitroverbindungen verunreinigt ist. Behandlung mit Zinn und Salzsäure zerstört letztere, und wiederholtes Waschen und schliessliche Destillation über etwas Natrium giebt vollkommen farblosen Cressylalkohol. Diese Substanzen wurden nun der Einwirkung von Mangansuperoxyd und Quecksilberoxyd bei Gegenwart kautischer Soda und von Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Quecksilberoxyd, arseniger Säure und Jod unterworfen, indem zu jedem Versuche dieselben Mengen des Alkohols angewandt wurden. Als Resultat ergab sich, dass keine Spur Rosolsäure aus reinem Phenyl- oder Cressylalkohol erhalten werden kann, dass aber das Gemisch beider sehr entschieden den gesuchten Farbstoff liefert. Es besteht demnach zwischen der Bildung von Rosolsäure und der von Rosanilin eine sehr schlagende Analogie, da man aus Versuchen von A. W. Hofmann weiss, dass auch Rosanilin weder aus Anilin, noch aus Toluidin durch oxydirende Agentien dargestellt werden kann, sondern dass dazu ein Gemenge beider Basen erforderlich ist. Um die zweite Frage zu entscheiden, vermischte hierauf der Verf. reines Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure in den von Kolbe und Schmitt angegebenen Verhältnissen, und erhitzte längere Zeit auf  $160^{\circ}$ . Es fand bei sehr geringer Gasentwicklung eine bedeutende Ausbeute an Rosolsäure statt. Derselbe Process, auf ein Gemisch von Phenol und Cressol angewandt, gab eine bedeutendere Gasentwicklung, während reines Cressol eine sehr starke Gasentwicklung und absolut keine Bildung von Rosolsäure lieferte. Die Bildung von Rosolsäure aus reinem Phenol fand der Verf. ferner bestätigt, als er nach Monnet 2 Th. reines Phenol, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 2 Th. Jodamyl vier Stunden lang auf  $115 - 120^{\circ}$  erhitzte, oder als er auf reines Phenol Bromessigsäure oder Eisessigsäure mit Jod in zugeschmolzenen Röhren wirken liess. Jodoform wirkt gleichfalls sehr energisch auf reines Phenol ein, wobei sich Jod und Jodwasserstoff entwickeln und eine grosse Menge Rosolsäure sich erzeugt. Reiner Cressylalkohol und Jodoform giebt keine Spur Rosolsäure. Um nun ferner zu untersuchen, ob reines Anilin mit Körpern derselben Reihe Rosanilin giebt, wurde ersteres sowol aus Indigo, als aus reinem Steinkohlentheerbenzol und aus Benzol aus Benzoësäure dargestellt. Es gab beim Erhitzen mit Jod, Quecksilberchlorid und arseniger Säure nur Spuren von Rosanilin. Als der Verf. jedoch Jodoform in mässiger Hitze darauf einwirken liess, trat eine sehr energische Reaktion ein, und es bildete sich jodwasserstoffsäures Rosanilin in reichlicher Menge. Toluidin wird unter ähnlichen Umständen ebenfalls sehr heftig angegriffen, und giebt ein braunes Produkt, welches



kein Rosanilin enthält. Aehnliche Resultate wurden ferner erhalten beim Erhitzen von reinem Anilin mit Jod und ameisensaurem Bleioxyd, oder bei der Einwirkung von Chloroform, Chlorkohlenstoff, Jodecyan auf reines Anilin.

Es scheint demnach hieraus hervorzugehen, dass Rosolsäure und Rosanilin Kohlenstoff aus der fetten und der aromatischen Reihe enthalten, weshalb zu ihrer Entstehung die Gegenwart je einer Substanz aus der fetten und aus der aromatischen Reihe nothwendig ist, mag nun die Verbindung aus der fetten Reihe Cressol oder Toluidin sein, welches nach den Untersuchungen von Tollens und Fittig Methyl enthält, oder mag sie ein einfacheres Glied dieser Reihe, Oxalsäure oder Jodoform sein. Die folgenden Gleichungen versinnlichen diese Bildungen des Rosanilins und der Rosolsäure und zeigen zugleich den Parallelismus, der zwischen diesen Bildungen besteht:



E. Schmidt<sup>1)</sup> studirte die Einwirkung der Luft auf ein Gemenge von Carbolsäure und Ammoniak. Löst man reine krystallisirte Carbolsäure in wässrigem Ammoniak, so beobachtet man eine Temperaturerniedrigung (2—4°). Ueberlässt man die klare Lösung unter freiem Luftzutritt sich selbst, so trübt sie sich nach einiger Zeit, wird dann nach 2—6 Tagen wieder hell und durchsichtig, aber unter Annahme einer hellblauen Farbe; die allmählig durch alle Nüancen bis ins Violettblaue steigt. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich diese Lösung in Bezug auf den Farbenwechsel ganz wie Lakmus. Der Verf. schreibt diese Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Carbolsäure und Ammoniak ihrem Gehalte an Ozon zu.

J. Casthelaz<sup>2)</sup> hat behufs der Prüfung der Pikrinsäure auf ihre Reinheit ein Instrument, Picricometer genannt, construirt, welches sich darauf gründet, dass die Pikrinsäure in Aether und Benzol leicht löslich ist, während die Unreinigkeiten und Verfä-

1) E. Schmidt, Zeitschrift für Chemie 1866 p. 727; Polyt. Notizbl. 1866 p. 127; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 228; Chem. Centralbl. 1866 p. 336.

2) J. Casthelaz, Monit. scientif. 1866 p. 984.

schungen (Glaubersalz, Natronsalpeter, Kochsalz, Alaun) darin unlöslich sind. Der Apparat besteht einfach aus einer graduirten Röhre, die unten zugeschmolzen und oben mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann, in welche man die zu untersuchende Pikrinsäure (1 Grm.) mit 20 Grm. Aether bringt und umschüttelt. Reine Pikrinsäure wird sich vollständig lösen, während die Unreinigkeiten ungelöst zurückbleiben. (Das Picricometer ist von Mr. John Casthelaz, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie 19 à Paris für 20 Fres. zu beziehen.) Auch M. Moyret<sup>1)</sup> beschäftigt sich mit der Prüfung der Pikrinsäure und empfiehlt das Benzol als vorzüglichstes Lösungsmittel, in welchem in der Wärme die Pikrinsäure fast in jedem Verhältnisse sich löst, während die Oxalsäure, die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Substanzen, ferner die Borsäure, die neuerdings nicht selten in beträchtlicher Menge in der Pikrinsäure sich findet, darin unlöslich sind.

k) *Untersuchung zur Kenntniss der Theerfarben.* H. Müller<sup>2)</sup> stellte Hydrocyan-Anilin dar. Eine Rosanilinsalzlösung wird durch Zusatz von Cyankalium entfärbt und es scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper aus. Man verfährt am besten so, dass man irgend ein Rosanilinsalz, möglichst fein gepulvert, mit Alkohol übergiesst und dann (etwa ein Fünftel des essigsauren Rosanilins) Cyankalium zusetzt. Bei gelindem Erwärmen verwandelt sich das Rosanilin sehr schnell in ein gelblichweisses Pulver, während die alkoholische Lösung sich gelb oder braunroth färbt, eine Färbung, die von Verunreinigungen des angewandten Rosanilinsalzes herrührt. Nach beendeter Reaktion bringt man das Produkt auf ein Filter und wäscht mit Alkohol aus. Das zurückbleibende Krystallpulver wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und aus der erwärmten und mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung mit Ammoniak gefällt, dem man, für den Fall, dass die Lösung von unverändertem Rosanilin noch roth erscheinen sollte, eine Lösung von Cyankalium oder Cyanwasserstoffsäure zusetzt. Je nach dem Grade der Reinheit des Rosanilinsalzes entsteht ein weisser oder gelblich gefärbter voluminöser Niederschlag, der bald krystallinisch wird und durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen, auch durch Zusatz von Thierkohle, gereinigt werden kann. Dieser Körper enthält die Elemente von Hydrocyan und Rosanilin, kann indess seinen Eigenschaften nach nicht als cyanwasserstoffsäures Rosanilin betrachtet werden. Er bildet ein blendend weisses opakes Krystallpulver, oder — aus warmer alkoholischer Lösung abgeschieden — kleine, durch-

1) M. Moyret, Monit. scientif. 1866 p. 1036.

2) H. Müller, Chemical News 1866 No. 329 p. 135; Zeitschrift für Chemie II p. 2; Monit. scientif. 1866 p. 361; Chem. Centralblatt 1866 p. 359; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 147.



sichtige, monoklinische Krystalle von ausgezeichnetem Diamantglanze. Durch Alkalien wird er selbst aus seinen verdünnten Lösungen als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der dem Chlorsilber ähnlich sieht. Im Dunkeln hält sich das Hydrocyan-Rosanilin unverändert, im Sonnenlichte färbt es sich oberflächlich rosenroth. Mit Kalihydrat geschmolzen wird es zersetzt, indem, wie es scheint, Rosanilin regenerirt wird. Das salzsaure Salz der Basis krystallisirt leicht und ist leicht löslich. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz haben Neigung, zu gummiartigen Massen einzutrocknen. Chlorplatin fällt das salzsaure Salz nicht, erst beim Eindampfen scheidet sich die Platinverbindung als schwerer harzartiger Körper aus. Eine Lösung von pikrinsaurem Kalium giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen eines Hydrocyan-Rosanilinsalzes einen gelben flockigen Niederschlag, der schon in gelinder Wärme zusammenbackt und dann ein dunkelgelbes Harz bildet. Das Hydrocyan-Rosanilin zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem durch Wasserstoffaddition aus Rosanilin entstehenden Leukanilin. Nach Hoffmann können sich auch die blauen und violetten Derivate des Rosanilins mit Wasserstoff zu farblosen Verbindungen vereinigen. Der Verf. hat nun auch die analogen Cyanwasserstoffverbindungen dargestellt, und diese den Wasserstoffverbindungen durchaus ähnlich gefunden. Ausführlichere Mittheilungen werden vom Verf. in Aussicht gestellt.

A. Roussille<sup>1)</sup> führt einige charakteristische Reaktionen der Rosanilin- und Rosatoluidinsalze an. Erhitzt man eine weingeistige Lösung von salzsaurem *Rosatoluidin* in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 180° mit Kali, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser farblos wird, während das Rosatoluidin in Form weisser, leicht rosenroth gefärbter Flocken sich abscheidet. An der Luft wird dieser Niederschlag violett, aber so auch die Waschwässer, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Behandelt man ein *Rosanilinsalz* auf gleiche Weise, so erhält man eine gleichfalls gelb gefärbte Flüssigkeit und das durch Wasser ausgefällte Rosanilin ist durch beigemengtes Chrysanilin gelb gefärbt. Der Niederschlag bleibt nach dem Auswaschen gelb gefärbt und wird an der Luft und im Sonnenlichte orangeroth. Die Waschwässer nehmen eine bläuliche Färbung an. Ferner führt der Verf. an, dass die Rosanilinsalze bei ihrer Anwendung in der Färberei stets einen Stich ins Gelbliche zeigten, was bei den Rosatoluidinfarben nie der Fall sei. Drückt man das Färbvermögen der Rosanilinsalze durch 100 aus, so ist das der Rosatoluidinsalze = 140. Erstere sind im Wasser minder leicht löslich als die letzteren.

1) A. Roussille, Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 354.

1) *Prüfung und Anwendung des Anilinöls und der Theerfarben.*

Wie aus Dullo's Beschreibung der Darstellung von Anilinschwarz (vergl. Seite 560) hervorgeht, hat man in dem Braunstein ein bewährtes Mittel, um den Werth und die Eigenschaften jeder Sorte Anilinöl aus kleinen Mengen in kurzer Zeit und mit hinreichender Bestimmtheit angeben zu können. Alle übrigen Oxydationsmittel wirken entweder bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, oder sie wirken so rapid, wie chromsaures Kali, dass man Abstufungen gar nicht mehr erkennen kann. Eine Werthbestimmung muss aber bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden; die Oxydation muss vollständig, aber so langsam vorgehen, dass man die Nüancen noch beobachten kann. Bei den sehr leicht zerstörbaren, schwer siedenden Oelen thut man gut, mit dem Zusatz der Salzsäure sehr vorsichtig zu sein, weil einige Tropfen zu viel schon sehr zerstörend einwirken und das Resultat trüben. Die Quantität des löslichen Farbstoffs kann man leicht aus der Intensität der Lösung beurtheilen, wenn man das aus 10 Grm. Anilin ausgeschiedene Harz in  $\frac{1}{2}$  Liter Alkohol kalt löst. Ebenso kann man aus dieser Lösung beurtheilen, ob das betreffende Anilin mehr braune als rothe Farbstoffe giebt.

Zur Beurtheilung der Anilinöle auf ihre Brauchbarkeit zur Fabrikation von Anilinfarben giebt Reimann<sup>1)</sup> folgende Vorschriften: 100 Kubikcent. des Anilinöls werden in eine tubulirte Retorte gebracht, die mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, in dessen Blechrohr die Retorte ohne Weiteres passt. Das Kühlrohr ist unten senkrecht abgebogen, darunter steht ein in Kubikcentimeter getheiltes Glas, an dem man die Quantität der überdestillirenden Flüssigkeit ablesen kann. In den Tubus der Retorte ist ein genau graduirtes Thermometer eingesetzt. Man kann nun leicht im Oelbade die Temperatur nach und nach steigern und die Temperatur, sowie die zwischen ihnen übergehenden Oelmengen ablesen und notiren. Die Güte des Anilinöls nach dem spec. Gewicht zu bestimmen, ist viel zu unsicher, um allein für Anilinproben anwendbar zu sein. Dagegen ist diese Prüfung bei schon gemachter Siedepunktsbestimmung ein nicht zu verachtendes Hilfsmittel, vorausgesetzt, dass die nöthigen Erfahrungen schon gemacht sind. Auf die angegebene Weise bestimmt man die einzelnen Anilinölsorten und mischt daraus nach einer im Kleinen vorgenommenen Probe die für Fuchsin- und Blaufabrikation vortheilhaften Oele. Käuflisches (Cölnisches) Anilinöl fängt schon bei 175—180° C. an zu siedern, der Siedepunkt steigt allmählig bis 190° und ist von hier bis 205° fast

1) Aus Reimann, Technologie des Anilins, Berlin 1866, in Deutsche Industriezeit, 1866 p. 175; Chem. Centralbl. 1866 p. 328.



Grad für Grad constant. Der grösste Theil desselben siedet gewöhnlich bei 195°. Höchst selten hat käufliches Anilinöl einen constanten Siedepunkt. Zu leicht siedende Anilinöle (manchmal schon bei 140° anfangend zu siedern) enthalten einen Ueberschuss von Odorin (Siedepunkt 133°), das für die Farbenfabrikation nicht sehr zuträglich ist; zu schwer siedende werden dagegen zu wenig Anilin, zu viel Tolidin und ausserdem Chinolin (Siedepunkt 239°), sowie schwere Theeröle enthalten. Für die Fabrikation des Fuchsins findet der Verf. am zweckmässigsten, ein solches Oel auszuwählen, das bei ca. 175° anfängt zu siedern. Bis 190° gehen 10—15 Proc. des Oels über, während die Hauptmasse zwischen 190—195° übergeht. Hier ist auch der Siedepunkt fast Grad um Grad bis zu 200 Proc. herauf constant. Bei 200° müssen 80 Proc. übergegangen sein. Für Blau- und Violett- (Farben-) Fabrikation wendet man zweckmässig ein schwereres Oel an, am besten ein solches, das erst nahe bei 190° anfängt zu siedern und von dem bis 200° höchstens 60 Proc. übergehen.

m) *Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck.* R. Böttger<sup>1)</sup> giebt über das Färben von Leinen- und Baumwollgeweben mit Anilinfarben folgende Notizen. Die Anilinfarben verhalten sich bekanntlich, der Seide und Wolle gegenüber, als substantive Pigmente, d. h. als solche, welche die Eigenschaft haben, sich unmittelbar auf der Thierfaser fixiren zu lassen, die sonach nicht der Hülfe einer Beize (eines Mordants) bedürfen. Der Pflanzenfaser, wie Leinwand und Baumwolle, gegenüber, sind sie adjektive Pigmente, d. h. solche, deren Fixirung nur durch Hülfe einer Beize, welche mit dem Farbstoffe eine unlösliche und gefärbte Verbindung eingeht, geschehen kann. Das Färben von Seide und Wolle bietet sonach nicht die geringsten Schwierigkeiten. Die Anilinfarbstoffe werden zu dem Ende in Weingeist gelöst und die Lösung dann dem erwärmten Wasserbade, in welchem das zu färbende Zeug herumgeschwenkt wird, tropfenweis zugesetzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Ebenso leicht dürften sich Schmuckfedern, Haare, Horn u. dergl. färben lassen. Die baumwollenen und leinenen Gewebe müssen indess, wie schon gesagt, vor ihrer Behandlung mit Anilinfarben, gebeizt werden. Unter allen bis jetzt hierzu in Vorschlag gebrachten Beizen erfüllt, den Untersuchungen des Verf.'s zufolge, keine ihren Zweck vollkommener, als eine Auflösung von Tannin in Alkohol, mit der man einfach das zu färbende Zeug vorher zu imprägniren hat. Gewöhnliches Papier färbt sich am brillantesten, wenn es zuvor mit einer dünnen Schicht Eiweiss überzogen worden, das sogenannte Albuminpapier der Photographen eignet sich am besten hierzu. Vegetabilisches Pergament verhält sich

1) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1866 p. 1.

zu den Anilinfarbstoffen ähnlich wie Seide und Wolle, lässt sich deshalb auch, einer früheren Beobachtung Jacobsen's zufolge, direct, ohne vorher erst gebeizt zu werden, mit denselben verbinden.

Lightfoot<sup>1)</sup> liess sich (für England) ein Verfahren patentiren, Gewebe aus Wolle und Baumwolle zum Färben und Drucken mit Anilinschwarz vorzubereiten. Die (gut gereinigten) wollenen oder aus Wolle und Baumwolle gemischten Gewebe werden zur Vorbereitung in eine Flüssigkeit eingeweicht, die für 1 Pfd. des Gewebes besteht aus: 60 Pfd. Wasser von beiläufig 38° C. Temperatur, 6 Loth käuflicher Salzsäure und 44 Loth einer Chlorkalklösung, welche durch Auflösen von 1 Pfd. Chlorkalk in 10 Pfd. Wasser bereitet wird. In dieser Flüssigkeit lässt man die Waare 20—30 Minuten oder so lange, bis die Wolle ganz gelb wird; dann wäscht man die Waare gut in Wasser und trocknet sie. Der Zweck dieser Behandlung der Gewebe ist, die desoxydirenden Eigenschaften der thierischen Fasern und Substanzen aufzuheben und sie dadurch für das Anilinschwarz empfänglich zu machen. Um sich zu überzeugen, dass dieser Zweck vollständig erreicht wurde, dient folgende einfache Probirmethode: Man füllt zwei Probirröbren mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali und giebt in die eine ein Stückchen des oxydirten Wollengewebes, in die andere ein Stückchen des nicht oxydirten, wonach man gelinde erwärmt; die Lösung, worin sich das Gewebe befindet, welches in einem zur Annahme des Anilinschwarz geeigneten Zustande ist, bleibt roth, die andere aber wird sofort entfärbt. Bisher umfasste das Färben der gemischten Gewebe zwei Operationen, da zuerst die Baumwolle gefärbt werden musste und dann die Wolle (oder Seide). Dieses zweimalige Färben wird durch die beschriebene Vorbereitung der Gewebe vermieden, sodass sich beide Faserstoffe gleichzeitig schwarz färben. Nachdem die Waare mit (Lightfoot'schem) Anilinschwarz<sup>2)</sup> gefärbt worden ist, grundirt man sie zur Entwicklung der Farbe mit einer Lösung, welche besteht aus: 10 Pfd. Wasser, 8 Loth chlorsaurem Kali, 24 Loth krystallisirtem salzsauren Anilin, 12 Loth Salmiak, 4 Loth Kupfervitriol. Dann trocknet man die Waare bei einer möglichst niedrigen Wärme und hängt sie zwei oder drei Nächte in einer feuchten Kammer auf, deren Temperatur 25—27° C. beträgt; wenn sich die Farbe vollständig entwickelt hat, wird sie intensiv myrthengrün, fast schwarz. Geschönt wird die Waare entweder in Wasser oder in einer schwachen Alkalilösung, am besten aber in einer schwachen heissen Lösung von Orseille oder Persio färben. Sind die in oben angegebener

1) Lightfoot, Chemic. News 1866 p. 59; Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 505; Dingl. Journ. CLXXXII p. 147; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 346.

2) Jahresbericht 1864 p. 539.



Weise vorbereiteten Gewebe für den Druck bestimmt, so druckt man die Anilinschwarzfarbe auf, trocknet die Waare, entwickelt die Farbe in einer warmen feuchten Kammer und schönt, wie vorher, in einem schwachen Alkali. Dann passirt man die Waare durch eine warme Auflösung von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron, um das Weiss in den unbedruckten Stellen wieder herzustellen, ohne das Schwarz zu benachtheiligen; zu diesem Zwecke kann man sie auch durch einen Schwefelungsapparat passiren. Nach dem Schwefeln muss man die Waare noch durch ein schwaches Alkali ziehen.

Lachmann und Breuninger<sup>1)</sup> (in Glauchau) beschreiben eine Methode, Wolle mit wasserlöslichem Anilinblau zu färben. Ein Haupterforderniss beim Färben von Stoffen, sei es nun von Wolle, Seide, Baumwolle oder Leinen, ist, dass die Farbe nicht bloß rein und glänzend, sondern auch vollkommen gleichartig auf die Faser aufgebracht werde. Beim Färben mit wasserlöslichen Anilinfarben, namentlich mit wasserlöslichem Anilinblau auf Wolle, bietet nun obiger Umstand eine Schwierigkeit, welche bis jetzt die Veranlassung war, dass das letztere das in Spiritus auflösliche Anilinblau noch nicht verdrängen konnte, weil in vielen Färbereien die Mehrausgabe für den Spiritus der Möglichkeit eines Misslingens beim Färben mit wasserlöslichem Blau vorgezogen wird. Die Ursache obiger Schwierigkeit ist in der zu grossen Verwandtschaft der Wollfaser zu dem wasserlöslichen Blau zu suchen; ein Zusatz von in Spiritus gelösten Blau zu einem Färbegabe zeigt zunächst die Erscheinung, dass der Farbstoff als in Wasser unlöslich oder vielmehr sehr schwer löslich, in den kleinsten Atomen sich ausscheidet und in der Flotte suspendirt schwimmt, sodass diese Atome nur ganz langsam und bloß bei längern Kochen sich auflösen und nach und nach sich mit der Wolle vereinigen, wodurch die Egalität erzielt wird. Das wasserlösliche Blau dagegen fällt, da es vollständig in der sauren Flotte aufgelöst ist, sofort auf die Wolle; ein gleichförmiges Durchdringen der Wollpartikelchen mit der Farbstofflösung ist nicht möglich, da die Farbe auf ihrem Wege an den zunächstliegenden Theilen der Faser abgesetzt wird, ehe sie zu den weniger zugänglichen Partien gelangt. Die Folge ist Unegalität. Wenn es nun eine Methode gäbe, welche den Farbstoff des wasserlöslichen Blauen wie den des spirituslöslichen langsam aufgehen liesse, so sollte man denken, dass ebenfalls eine Egalität erzielt werden müsste, und diese Schlussfolgerung hat sich auch bei untenstehender Behandlungsweise bestätigt. Das wasserlösliche Blau zeigt in seiner chemischen Constitution das gleiche Verhältniss zum spirituslöslichen Blau,

1) Lachmann und Breuninger, Dingl. Journ. CLXXXII p. 235; Polyt. Notizbl. 1866 p. 381; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 482.

wie der Indigocarmin zum Indigo. Es ist ein anilinblauschwefelsaures Salz, wie der Indigocarmin ein indigoschwefelsaures Salz ist. Das neutrale anilinblauschwefelsaure Salz ist aber nicht rein blau gefärbt, sondern erhält diesen Farbeton erst, wenn durch Zusatz einer stärkern Säure die Basis dieses Salzes weggenommen wurde und reine Anilinblauschwefelsäure sich abgeschieden hat, wie es stets beim Zusatz desselben zu den sauren Färbungen der Fall ist. Die neutrale, nicht mit Säure versetzte Auflösung des wasserlöslichen Anilinblaus hat nun die Eigenschaft, langsam und deshalb ganz egal auf die Wolle aufzugehen; Wolle, in solche Lösung getaucht, braucht längere Zeit, um sich mit demselben zu verbinden. Da das neutrale Salz aber nicht blau ist, sondern einen lichtgrauen Ton besitzt, so ist natürlich dann auch die Wolle bloß lichtgraublau gefärbt. Taucht man jedoch die so gefärbte Wolle nun in ein saures Bad, so zeigt sich dieselbe wie mit einem Zauberschlag auf einmal blau gefärbt und zwar, weil das Auffärben des neutralen Salzes langsam geschah, ganz egal, und was die Dunkelheit des Tones betrifft, so ist derselbe entsprechend der Zeitdauer der Einwirkung der neutralen Flotte.

Will man diese Methode in der Praxis anwenden, so sind zwei Gefäße erforderlich. In dem einen ist eine ziemlich concentrirte neutrale Auflösung von wasserlöslichem Anilinblau befindlich; es ist gut, dieselbe immer stark zu halten, damit die Dauer der Einwirkung, um den gewünschten Ton zu erreichen, verkürzt wird. Man löst zu diesem Behufe wenigstens 1 Pfd. auf ca. 500 Pfd. reinen warmen Wassers auf, rührt in das ganz säurefreie Wasser, das nicht kochend, sondern bloß warm zu sein braucht, ein und lässt nun die Wolle eintauchen. Bei einiger Uebung ist man bald im Klaren über den Zeitpunkt, bis zu welchem die Einwirkung stattzufinden hat; eine kleine Probe, in heisses saures Wasser getaucht, belehrt alsbald darüber. Ist derselbe erreicht, so lässt man die Wolle über der neutralen Flotte etwas abtropfen, um davon, da sie noch bedeutend Farbstoff enthält, nichts zu verlieren und bringt sie dann in das Gefäß, welches kochende saure Flotte enthält. Ein kurzes Kochen und die Arbeit des Färbens ist ohne irgend welche Mängel fertig. Entspricht die Nuance des wasserlöslichen Blaus nicht dem gewünschten Muster, will man z. B. röthlich nüanciren, so lässt man die Einwirkung der ersten Flotte nicht bis zur verlangten Dunkelheit des Tones währen, sondern hält etwas lichter und nüancirt in der zweiten sauren Flotte mit dem entsprechenden spirituösen Rothstichblau aus.

Dangevillé und Gautin<sup>1)</sup> beschreiben ein Verfahren des

1) Dangevillé und Gautin (Brevet No. 72,735), *Bullet. de la société chim.* 1866 VI p. 504.



Enlevagendruckes für Anilinfarben. Bisher wendete man zu diesem Zwecke reducirende Agentien an, welche die Anilinfarben in Leukanilin oder in Mono-, Di- oder Triphenyl-Leukanilin überführen, nicht selten aber ereignete es sich dabei, dass das Leukanilin nicht völlig vom Zeug entfernt worden war und letzteres an der Luft wieder Farbe erhielt. Die Patentträger wenden zur Enlevage das umgekehrte Verfahren an und zerstören die Farbstoffe durch Oxydation. Sie benutzen zu dem Ende übermangansaures Kali, welches sie mit Kaolin, mit Pfeifenthon oder mit Kieselgallerte verdickt aufdrucken. Die Reaktion findet sofort statt und giebt zur Bildung farbloser Körper und von Mangansuperoxyd Veranlassung, die durch einmaliges Passiren durch verdünnte schweflige Säure entfernt werden können.

Um mit Anilingrün so zu drucken, dass die Farbe dampfächt wird, erwärmt Sevoz<sup>1)</sup> (in Lyon) 1 Liter Gummilösung, 150 Grm. käufliches Grün en pâte, 150 Grm. krystallisirtes doppelt-schwefligsaures Natron im Wasserbad, lässt, nachdem die Lösung erfolgt ist, das Gemisch 3 bis 4 Tage stehen und verwendet dasselbe wie gewöhnlich. Man kann auch sofort, nachdem die Lösung erfolgt ist, drucken; die aufgedruckte Farbe widersteht zwar in diesem Falle vollkommen der Einwirkung des Wasserdampfs, man erhält aber wenig dunkle Töne. Wenn man die Mischung einige Tage lang rubig stehen lässt, so reagiren die darin enthaltenen Stoffe langsam aufeinander ein und man erhält eine viel intensivere Farbe. Das Verfahren gelingt mit Seide und Wolle ziemlich gut, mit Baumwolle dagegen nur unvollständig.

n) *Patentstreitigkeiten und strafrechtliche Prozesse in Bezug auf Anilinfarben.* I. Process Renard-Fuchsine contra Raffard<sup>2)</sup>. Laut Urtheil vom 15. Juni 1865 wurde Raffard verurtheilt, der Gesellschaft „la Fuchsine“ 15,000 Frs. als Schadenersatz zu zahlen. Der kaiserl. französische Appellhof hat unterm 28. Febr. 1866 zwar das erste Urtheil bestätigt, dagegen die Summe der Entschädigung auf 2000 Frs. ermässigt. Der Wortlaut des Urtheils ist im Monit. scientif.<sup>3)</sup> abgedruckt. II. Process Simpson und Consorten contra Holiday<sup>4)</sup>. Das Urtheil, welches das Medlock'sche Patent für null und nichtig erklärte, ist der Kammer der Lords (dem französischen Cassationshofe entsprechend) zur Revision vorgelegt worden. Diese Kammer hat unterm 27. Juli 1866<sup>5)</sup> das frühere Urtheil einfach be-

1) Sevoz, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 498.

2) Jahresbericht 1865 p. 644.

3) Monit. scientif. 1866 p. 418.

4) Jahresbericht 1864 p. 555.

5) Monit. scientif. 1866 p. 747.

stätigt und erklärt, dass „das Patent nichtig und nicht stichhaltig vor dem Gesetze sei“.

- o) *Literatur*<sup>1)</sup>. 1) C. Orlandini, Della fabbricazione dei colori ricavati dal carbon fossile. Milano 1866.

Der Verf. giebt in der Brochüre auf 22 Seiten eine dürftige und zum Theil veraltete Schilderung des Entstehens der Theerfarbenindustrie und der Fabrikation einiger dieser Farben.

- 2) Aug. Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Band 2. Liefg. Erlangen 1866, F. Enke.

In der zweiten Lieferung des zweiten Bandes des Kekulé'schen Lehrbuches giebt der Verf. eine Beschreibung des Anilins (Amidophenols) und der Anilin- und Theerfarben überhaupt, welche, was den theoretischen Theil der Anilinfarbenfrage betrifft, von den technischen Chemikern um so weniger unberücksichtigt gelassen werden darf, als das wirkliche Verständniss über die Bildung der Anilinverbindungen durch das Studium der theoretischen Anschauungen Kekulé's wesentlich vermittelt und erleichtert wird.

- 3) H. Hirzel und H. Gretschel, Jahrbuch der Erfindungen, II. Jahrgang, Leipzig 1866, Quandt & Händel.

In dem vorliegenden zweiten Jahrgange der (sehr zu empfehlenden und gut redigirten) Jahrbücher der Erfindungen giebt Prof. Hirzel (p. 294—334) eine eingehende Darlegung der Anilin-, Toluidin- und Naphthalin-farbenindustrie.

- 4) M. Reimann, Die Technologie des Anilins. Leipzig 1866, J. Springer.

Ein vorzügliches Buch, das in Bezug auf Qualität unmittelbar neben Oppler und M. Vogel's Werke über Theerfarben zu stehen kommt und eine Fülle von neuen Thatsachen enthält, die das Buch unentbehrlich für Jeden macht, der an den Fortschritten der chem. Technologie theilnimmt.

- 5) Ferraud, Des matières colorantes dérivées de la houille, Lyon 1866.

Eine Abhandlung von 35 Seiten, die, was Mangel an Sachkenntniss und Unvollständigkeit betrifft, nur von Orlandini's oben erwähnter Arbeit übertroffen wird.

- 6) A. Jordan, Das Anilin und die Anilinfarben. Bericht über die neueren und vortheilhafteren Darstellungsmethoden, Weimar 1866, Voigt.

Ein Buch, dessen Verlag der um die technische Bildung Deutschlands sonst hochverdienten Firma nicht viel Ruhm eintragen wird. Eingehendere Kritiken des (ohne Sachkenntniss geschriebenen) Buches finden sich (von mir) im Literar. Centralblatt 1866 No. 29 p. 778 and von Prof. Bolley in der Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 XI p. 181. Wr.

1) Jahresbericht 1865 p. 644.



### Vegetabilische und animalische Farbstoffe.

P. Bolley<sup>1)</sup> lieferte weitere Beiträge zur Kenntniss der Krappfarbstoffe<sup>2)</sup>, wobei er sich der von Schützenberger<sup>3)</sup> dargestellten Präparate bediente. Die Analyse des getrockneten Purpurins führte zur Formel  $C_{40}H_{10}O_{12}$ ; das durch Reduktion des Purpurins mit Jodphosphor erhaltene Pseudopurpurin gab Zahlen, die zu keiner bestimmten Formel führten; der orangerotheliche Farbstoff führte zu der Formel  $C_{40}H_{13}O_{12} + 3HO$  oder  $C_{40}H_{13}O_{12} + 4HO$  (stellt sich demnach als ein Alizarin mit 3 oder 4 Atomen Wasser dar), die eigentliche Formel des Alizarins blieb unentschieden und zweifelhaft wie bisher. Reducirtes Alizarin führte zu der Formel  $C_{40}H_{13}O_{12} + H + HO$ . Der Verf. bespricht ferner die Möglichkeit der Umwandlung des Purpurins in Alizarin und stellte einige Versuche an, die eine solche Umwandlung, welche im grossen Maassstabe und ohne zu starke Verluste ausgeführt, für die Krappindustrie unendlichen Vortheil darböte, plausibel erscheinen lassen. Endlich wurden Färbeversuche angestellt, die zeigten, dass das reducirtes Alizarin fast ganz wie Alizarin sich verhält, reducirtes Purpurin dagegen verschieden wie Purpurin wirkt, dagegen das Pseudopurpurin ganz ähnlich wie Purpurin sich verhält.

Dollfus-Mieg & Co.<sup>4)</sup> liessen sich eine Verbesserung in der Darstellung von Garancin patentiren. Um die Schwefelsäure zu neutralisiren, welche das gewöhnliche Garancin trotz vielfacher



Washungen zurückhält, sowie um die darin enthaltenen Kalkverbindungen zu zersetzen, behandeln die Verf. das Garancin in dem nebenstehend im verticalen Durchschnitt dargestellten Apparat (Fig. 52) mit Ammoniakdämpfen und Wasserdampf von unter  $100^{\circ}C$ . Temperatur. Das dabei erhaltene Produkt nennen Dollfus-Mieg & Co. „modificirtes Garancin“ (*garancine modifiée*) und es soll dasselbe nicht bloß lebhaftere und sattere,

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 XI p. 112; Dingl. Journ. CLXXXII p. 45; Journ. für prakt. Chemie XCIX p. 305; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 552.

2) Jahresbericht 1864 p. 557.

3) Jahresbericht 1864 p. 565; 1865 p. 646.

4) Génie industriel, 1866 Mars p. 160; Dingl. Journ. CLXXX p. 237; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 143.

sondern auch ächtere Farben geben, als das gewöhnliche; namentlich soll der Unterschied bei den Violetts sehr bemerkbar sein. Der Apparat besteht aus einem runden Holzbottich *A*, in dessen untern Theil durch ein Kupferrohr *B*, das ca. 3 Centim. hoch mit Wasser bedeckt sein muss, Dampf eingeführt wird. Auf einen durchlöchernten Zwischenboden *C* bringt man einen Sack, der ein Gemisch von Kalk und schwefelsaurem Ammoniak enthält und darüber ein Gefäss *D* von verzinnem Eisenblech mit ebenfalls durchlöcherntem Boden; in dieses Gefäss, dessen Boden mit Leinwand bedeckt wird, bringt man eine ca. 0,3 Meter hohe Garancinschicht. Der mit grossen Löchern versehene Deckel *F* von verzinnem Eisenblech hält ein Kannevasstück fest, das die Zerstreuung des Garancins hindern soll und wird selbst durch einen mit Eisen beschlagenen Holzring *H* festgehalten, der gegen den Rand des Bottichs angedrückt werden kann, sodass vermittelt einer Zwischenlage von Tuch eine dichte Verbindung zwischen dem Gefässe *D* und dem Deckel *F* hergestellt wird und die Ammoniakdämpfe gezwungen werden, durch die Garancinschicht durchzugehen. Die Behandlungsweise dieses Apparats ist nun folgende. Man bringt zunächst so viel Wasser auf den Boden des Bottichs, dass das Dampfrohr *B* davon genügend bedeckt ist, breitet auf dem Zwischenboden *C* ein Gemisch von  $1\frac{1}{2}$  Kilogrm. schwefelsaurem Ammoniak und 7 Kilogrm. Kalk aus und bringt dann in das Gefäss *D*  $12\frac{1}{2}$  Kilogrm. gewöhnliches käufliches Garancin. Nachdem man dann den Bottich mit einem Kannevasstück bedeckt und den Deckel *F* befestigt hat, öffnet man den Hahn des Rohres *B* zur Hälfte und lässt anfänglich nur wenig Dampf eintreten, damit die Ammoniakentwicklung nicht zu stark wird; nachdem man 3— $3\frac{1}{2}$  Stunden lang Dampf zugeführt hat, findet keine Ammoniakentwicklung mehr statt und die Operation ist beendet.

Joss<sup>1)</sup> beschreibt eine Methode der Darstellung von Alizarin. Dieselbe beruht wesentlich auf der Zubereitung des Krapp-lacks nach den Angaben von Robiquet und Colin. Guter Krapp, zuvor durch Waschen mit kaltem Wasser vom gelben Pigment befreit, wird zu dem Ende mit kochendem, mit etwas Alaun versetztem Wasser übergossen, umgerührt, eine Zeit lang stehen gelassen, die Flüssigkeit durch ein Tuch gegossen und der Rückstand des Krapps so oft mit erneuertem alauhaltigen Wasser behandelt, bis sich dies nicht mehr färbt. Sämmtliche rothe Auflösungen werden filtrirt, mit kohlen-saurem Natron bis zu aufgehörendem Niederschlage versetzt, der lufttrockene Niederschlag (Alizarin-Thonerde) mit verdünnter Schwefelsäure kalt zu einer syrupähnlichen Flüssigkeit abgerührt und diese mit absolutem Alkohol kalt geschüttelt, welcher das Alizarin fast rein auflöst, mit

1) Polyt. Notizbl. 1866 p. 267.



Zurücklassung sehr blassroth gefärbter schwefelsaurer Thonerde. Die alkoholische, äusserst schwach sauer reagirende Tinctur wird bei gelinder Hitze eingetrocknet, durch Waschen mit kaltem Wasser die Schwefelsäure entfernt und der getrocknete, nun nicht mehr sauer reagirende Rückstand neuerdings mit Alkohol behandelt, wodurch das reine Alizarin, mit Hinterlassung eines bräunlichen Pulvers, sehr leicht aufgelöst und dann durch Verdampfen des Alkohols als gelbrothes Pulver erhalten wird. Ist man vielleicht schon im Besitze von Krapplack, so kann man sich folglich das Alizarin sehr schnell bereiten, indem man den Krapplack mit etwas verdünnter Schwefelsäure abreibt und weiter wie oben verfährt.

Zur Gewinnung des Farbstoffs aus Krapp verwendet Pernod<sup>1)</sup> (in Avignon) folgendes Verfahren: Die frischen oder getrockneten Krappwurzeln werden durch wiederholtes Waschen von der anhängenden Erde und anderen fremden Substanzen gereinigt und dann unter Zusatz von wenig reinem Wasser unter sorgfältigster Vermeidung der Berührung mit Kalkstein, Eisen oder Kupfer gemahlen oder gestampft. Der so erhaltene flüssige Teig wird in einem geeigneten Gefässe stark umgerührt und dann in einen hölzernen Kasten gegossen, dessen Boden ein Drahtgeflecht von solchen Dimensionen bildet, dass alle holzigen Theile zurückgehalten werden, während die den Farbstoff enthaltende Flüssigkeit in einen hölzernen Behälter ablaufen kann. Die zurückbleibende Masse wird erst mit kaltem kalkfreien Wasser, dann mit kochendem so lange ausgewaschen, bis sämtlicher Farbstoff ausgezogen ist. Die gesammten Waschwässer werden zusammengebracht und aus ihnen der Farbstoff durch Chlorcalcium oder, namentlich wenn Alizarin dargestellt werden soll, durch Schwefel- oder Salzsäure oder eine andere Substanz gefällt, welche mit dem Farbstoff eine unlösliche Verbindung bildet. Soll der erzeugte Farbstoff zum directen Ersatz des Krapps in der Färberei dienen, so ist das Fällen mit Chlorcalcium vorzuziehen, da man so eine Verbindung erhält, die, kalt völlig unlöslich, in der Wärme mit den Beizen auf den zu färbenden Stoffen sich sehr rasch verbindet. Nachdem man den Niederschlag sich hat absetzen lassen, filtrirt man und bringt den Niederschlag so lange auf sehr dichtes Wollenzeug, bis alles Wasser abgetropft ist. Soll das Produkt nicht rasch verwendet werden oder zur Darstellung von Alizarin dienen, so wird es stark gepresst, im Ofen getrocknet und endlich gepulvert.

1) Pernod, Dingl. Journal CLXXIX p. 483; Polyt. Centralblatt 1866 p. 681; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 85.

E. Schunck<sup>1)</sup> fand, dass bei der Reduktion sehr kleiner Mengen von Indigo durch Erhitzen mit Alkohol, Glycose und Natronhydrat der Indig verschwindet und in Anthranilsäure und harz-ähnliche Produkte übergeht.

Ein gelber krystallinischer Farbstoff, im Indigo vorkommend, wurde von Crinsoz<sup>2)</sup> beobachtet. Derselbe stellte, zum Behuf der Indigprüfungsmethode von Ullgren, Indigblau durch Behandeln von Bengal-Indigo mit Weingeist und Kali und Sublimation dar. Es ergab sich zu Anfang der Erhitzung zwischen zwei Uhrgläsern ein goldgelber, in feinen Nadeln anschliessender Anflug, der aber, wie spätere Versuche erwiesen, sich auch aus dem rohen Bengal-Indigo, jedoch nicht so rein, sondern etwas vermengt mit einer mehr bräunlichen, öartigen Flüssigkeit, erhalten lässt. Die Temperatur zur Verflüchtigung des Stoffes liegt bei ungefähr 130° C. Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem etwas mehr löslich, ohne dass er dem Wasser saure oder alkalische Reaktion ertheilte. Die Lösung in Weingeist enthält sehr wenig von dem Körper, ist grüngelb gefärbt und wird entfärbt durch Natronlauge, nicht durch Ammoniak. In wässriger Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure löst er sich, Wasser fällt nicht die schwefelsaure Lösung und doppelt-chromsaures Kali und Schwefelsäure verändern diese nicht. In Salpetersäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe. Dieselbe enthält keinen Stickstoff, wenigstens konnte mit Natronkalk in einer freilich sehr kleinen Menge der gelben Nadeln kein solcher nachgewiesen werden. Zur Analyse wurde bis jetzt zu wenig davon erhalten. Dieser gelbe Körper ist nicht der gleiche, den Berzelius bei der Destillation von Indigroth erhielt. Jener löst sich auch in starker Aetzlauge nicht und wird durch Salpetersäure augenblicklich roth.

H. Gericke<sup>3)</sup> beschreibt die Darstellung des Isatins, welche auf Behandeln des mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührten Indigo mit kleinen Mengen von Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. zurückkommt, bis die grünliche Farbe der Masse in Röthlichgelb übergegangen ist. Man erhitzt unter Zusatz von mehr Wasser bis zum Sieden und filtrirt rasch, wo sich dann beim Erkalten das Isatin in

1) E. Schunck, Phil. Magazine (4) XXX p. 293; Zeitschrift für Chemie 1865 II p. 670; Chem. Centralbl. 1865 p. 1082; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 352.

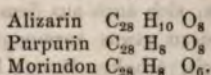
2) Crinsoz, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 121; Journ. für prakt. Chemie XCIX p. 331; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1648; Dingl. Journal CLXXXII p. 79; Zeitschrift für Chemie 1866 p. 573; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 409; Polyt. Notizbl. 1866 p. 344.

3) H. Gericke, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 176, 257; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 591; Chem. Centralbl. 1865 p. 833; Bullet. de la société chim. 1866 (2) IV p. 376.



rothbraunen Krystallmassen absetzt. Man reinigt sie durch Auflösen in alkalihaltigem Wasser, Neutralisiren mit Salzsäure und Kochen des Filtrates. 500 Grm. Java-Indig geben mit 330—350 Grm. Salpetersäure 70—80 Grm. Isatin. — Eine ähnliche Vorschrift giebt C. A. Knop<sup>1)</sup>. (Auch durch Erhitzen von Indig mit einer Eisenchloridlösung erhält man Isatin. D. Red.)

W. Stein<sup>2)</sup> hat Untersuchungen angestellt über Morindin und Morindon (aus der Wurzelrinde der *Morinda citrifolia*<sup>3)</sup>). Es zeigte sich, dass das Morindon nicht mit dem Alizarin identisch sei. Zu den Krappfarbstoffen nimmt er folgende Beziehungen an:



E. Kopp<sup>4)</sup> giebt eine kritische Zusammenstellung der Arbeiten über die Gelbbeeren (Avignonkörner)<sup>5)</sup> und nimmt dabei auch auf die Arbeiten von Bolley, Hlasiwetz und Pfaundler über das Quercitrin, von Stein<sup>6)</sup> über Rutin und Melen Rücksicht.

#### β) Färberei und Zeugdruck.

E. Mors<sup>7)</sup> empfiehlt den Zuckerkalk als Lösungsmittel für chromsaures Bleioxyd behufs seiner Anwendung in der Färberei und im Zeugdrucke. G. Schaeffer<sup>8)</sup>, welcher im Auftrage der *Société de Mulhouse* das Verfahren zu prüfen hatte, erhielt nicht befriedigende Resultate.

Zum Schwarzfärben von Seide hat man lange nur Gallussäure und Gerbsäure mit verschiedenen Eisenoxydlösungen angewendet. Die starken Eisenlösungen greifen aber den Stoff an und machen ihn hart und rauh. Man kann nun nach dem in Frankreich patentirten Verfahren von Neuhans<sup>9)</sup> (in Crefeld) auf folgende Weise Seide, gekocht oder nicht gekocht, und erschwert oder nicht erschwert, unter Vermeidung dieser Nachtheile, in allen Nüancen schwarz färben.

1) C. A. Knop, Journ. f. prakt. Chemie XCVII p. 65; Zeitschrift für Chemie 1866 p. 226; Chem. Centralbl. 1866 p. 262.

2) W. Stein, Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 234.

3) Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847—48 p. 748.

4) E. Kopp, Bullet. de la société chim. 1866 V p. 144—152.

5) Jahresbericht 1858 p. 455, 456; 1860 p. 497; 1861 p. 570, 571.

6) Jahresbericht 1862 p. 590; 1864 p. 579; 1865 p. 656.

7) E. Mors, Monit. scientif. 1866 p. 449.

8) G. Schaeffer, Monit. scientif. 1866 p. 450.

9) Neuhans, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 376.

*α) Schwarz für gekochte Seide.* 1) Schweres Schwarz mit 25 Proc. Gewichtsverlust. Die wie gewöhnlich gekochte und gut gespülte Seide wird auf Stangen gehängt und in folgende Bäder getaucht: a) ein kaltes Bad von chromsaurem Kupferoxyd, in dem sie  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bewegt wird, worauf sie ausgewunden und gespült wird. b) in ein concentrirtes, sehr warmes Bad von Kampschenholz, c) in ein Bad von Marseillerseife von 65<sup>o</sup>, 250 Grm. Seife pro Kilogr. Seide. In diesem Bade nimmt die Seide eine schöne dunkle Nuance und einen glänzenden Lustre an. Stoffe, die knisternd sein sollen, bringt man noch in ein viertes Bad von frischem Wasser mit Essigzusatz und avivirt dann mit Olivenöl, Soda oder Potasche. — 2) Schweres Schwarz ohne Gewichtsverlust. Man wendet ganz das oben beschriebene Verfahren an, setzt aber in dem Kampscheholzbade pro Kilogr. Seide 1 Kilogr. braunes Katechu zu, lässt eine Nacht stehen und giebt dann das Seifenbad.

*β) Schwarz für ungekochte Seide.* Die Seide wird wie gewöhnlich vorbereitet, in ein Bad von chromsaurem Kupferoxyd gebracht, ausgewunden und gut gewaschen. Dann bringt man sie in ein Bad von Kampschenholz und Galläpfeln, oder Dividivi und lässt sie darin bis sie ihre vollständige Weichheit erlangt hat. Darauf giebt man das Seifenbad oder ein gewöhnliches Avivirungsbad.

Ueber die Anwendung der in Lyon zum Schwarzfärben der Seide unter dem Namen *Rouille* (Rostbeize) angewendeten Eisenbeize<sup>1)</sup> macht Ch. Mène<sup>2)</sup> folgende Mittheilungen: Die Seide wird zuerst in angesäuertem Wasser genetzt, dann eine ganze Nacht lang in ein Rouillebad von 40<sup>o</sup> B. gebracht, darauf gewaschen, dann in ein Bad von Ferrocyankalium von 15<sup>o</sup> B. eingeweicht, das mit Salzsäure angesäuert ist, und endlich in fließendem Wasser gewaschen. Soll die Seide erschwert werden, was nur zu häufig vorkommt, so werden diese Operationen mehrmals wiederholt. Die Seide ist nun blau gefärbt, man giebt ein laues Blauholzbad mit ein wenig Zinnsalz und passirt durch ein kochendes Catechubad, in dem man die ganze Nacht über umziehen lässt. Am andern Tag giebt man je nach der gewünschten Nuance ein Bad von Blauholz und holzessigsaurem Eisen, wäscht, avivirt mit Citronensäure und macht mit durch Soda verseiftem Oel geschmeidig. Die Seide nimmt bei diesem Verfahren, das mit einigen Abänderungen in den Färbereien von Lyon und Umgegend allgemein befolgt wird, um 25—60 Proc. an Gewicht zu. Die erschwerte, auf diese Weise gefärbte Seide hat keine Dauer und

1) Jahresbericht 1855 p. 329; 1859 p. 237; 1863 p. 355, 356; 1866 p. 261.

2) Ch. Mène, Compt. rend. LIII p. 394; Monit. scientif. 1866 p. 922; Dingl. Journal CLXXXII p. 62; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 403.



dem Erschweren ist die geringe Solidität der schwarzen Stoffe zuzuschreiben.

C. Stahlschmidt<sup>1)</sup> empfiehlt zur Darstellung der kalten Indigküpe die Zinkküpe<sup>2)</sup> auf die Beobachtung hin, dass der Indig in einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zinkstaub rasch reducirt wird. Vor der Vitriolküpe besitze die Zinkküpe den Vortheil, dass die gefärbten Zeuge leichter zu reinigen sind und keine Rostflecke bekommen.

G. Leuchs<sup>3)</sup> hat seine Untersuchungen über den Indigehalt des Satzes ausgefärbter Küpen<sup>4)</sup> fortgesetzt. Das Resultat der neuen Untersuchung ist folgendes:

a) Der Satz warmer oder Gährküpen ist eine wässerige, erdfarbene oder schwarzblaue Masse, welche je nach den Stoffen, die zur Küpe verwendet wurden, in grösserer oder kleinerer Menge entsteht. Bei Anwendung von ausschliesslich Syrup bildet sich auf 100 Pfd. verfärbten Indig nur ca. 200 bis 300 Pfd. Satz, bei umfangreichen Gährmitteln dagegen 1000 bis 2000 Pfd., nach einzelnen Angaben sogar 5000 Pfd. Derselbe Satz enthält den zum Verschärfen angewendeten Kalk, zum grössten Theil als kohlen-sauren Kalk, etwas Aetzkali oder kohlen-saures Kali oder Natron, die Rückstände des Waids, Krapps, der Kleie etc., letztere in Form holziger Stoffe, ferner losgelöste Fasern von Wolle, unlösliche Salze der Potasche, der Soda, des Waids etc., namentlich schwefelsauren Kalk, Kieselsäure und endlich stets Indig-blau in sehr verschiedener Menge. Verf. fand sie bedeutend:

1) wenn der Satz von kleineren Färbereien kam, welche die kleinen Küpen und nur zeitweise färben; 2) wenn holzige, grossen Raum einnehmende Stoffe verwendet wurden (Waid, Kleie, Krapp etc.); 3) wenn ausschliesslich dunkle Farben gefärbt wurden; 4) wenn nur gewebte Waare zum Färben kam; 5) wenn grob geriebener Indig zur Verwendung kam (in 100 Th. feuchtem Satz mit 80 Proc. Wassergehalt aus Lengenfeld waren auf diese Weise 1,92 Th. Indig nicht zum Verfärben gekommen); 6) wenn Unglücksfälle, sogenannte Krankheiten der Küpe (Schwarzwerden, Umschlagen, Durchgehen) eintraten; 7) wenn das Ausfärben der Küpe nicht mit Sorgfalt vorgenommen wurde;

sehr wenig betragend dagegen bei dem Satze grosser Küpen, wenn sie vorzugsweise mit Syrup geführt wurden, wenn grosse Sorgfalt auf das Ausfärben verwendet wurde, wenn lose Wolle und helle Farben

1) Jahresbericht 1866 p. 267 (unter *Zinkpräparate*).

2) Die Zinkküpe wurde bereits von A. Leonhardt (Jahresbericht 1861 p. 577) empfohlen.

3) G. Leuchs, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 454.

4) Jahresbericht 1865 p. 663.

gefärbt wurden etc. In diesem Falle kann sich der Gehalt des bei 100<sup>o</sup> getrockneten Satzes an Indigblau bis auf 0,67 Proc. mindern; im erstern steigt er bis auf 2,5 Proc. (Satz durchgegangener Küpen kam leider nicht zur Untersuchung.) Der Indig ist theils gelöst, theils im blauen Zustand im Satz, theils in Verbindung mit Kalk, Erden etc. Am meisten Indig ist in den oberen Schichten enthalten und erklärt sich dies dadurch, dass während des Färbens Indig durch Luftwirkung unlöslich wird und sich in Pulverform unmittelbar über dem Salze abscheidet.

β) *Der Satz kalter Vitriolküpen* ist von gelber oder schmutzigrünblauer Farbe und zeigt nur geringen Wassergehalt. Die Menge, in welcher er entsteht, ist bedeutend; sie beträgt auf 100 Pfd. verfärbten Indig 4800 bis 6000 Pfd. Der Satz enthält hauptsächlich Gyps, Eisenoxyd, Wasser, ferner Theile der gefärbten Baumwolle oder Leinen und, auf das verfärbte Indigquantum berechnet, bedeutende Mengen Indig. Verf. fand in 3 Proben 0,06 Proc., 0,08 Proc., 0,10 Proc. reines Indigblau, entsprechend: 0,1 Proc., 0,13 Proc. und 0,16 Proc. Indig von 60 Proc. reinem Indigblau, was auf 100 Pfd. verfärbtem Indig einen Verlust von 5 Proc., 6,5 Proc. bis 8 Proc. Indig ergibt. Der Indiggehalt wechselt nicht so sehr wie bei dem warmen Küpensatze; er kann etwas vermindert werden, wenn man im Satz selbst, dem sogenannten Dicken, färbt; der dann noch zurückbleibende Indig ist sehr fest gebunden und kann nur durch vorherige Behandlung mit Salzsäure in den lösbaren Zustand übergeführt werden.

γ) *Unbrauchbar gewordene Netze und eiserne Reifen.* Die lose Wolle wird bekanntlich in Netzen von Hanf gefärbt; baumwollene oder leinene Gewebe werden dagegen in eisernen Reifen in der Küpe gehängt. An beide setzen sich nach und nach Indig und Satztheile fest. Die Netze werden dadurch um das 3—4fache schwerer, nehmen eine tiefblaue Farbe an und geben kupferigen Strich, zeigen also schon dadurch bedeutenden Indiggehalt an. Sie werden, wenn sie unbrauchbar geworden sind, jedoch ungern, von Kalten-Küpen-Färbern gekauft und per Stück mit 4—8 Thlr. bezahlt. Man lässt sie Jahre lang in feuchten Kellern liegen, wodurch sie mürbe werden und sich leicht zerfasern lassen. In diesem Zustande werden sie in die kalte Küpe gebracht und so ein Theil des in ihnen enthaltenen Indigs wieder zu gut gemacht. — Verf. hat eine Probe mit Salzsäure behandelt, worauf sich der in dem ausgewaschenen Rückstande enthaltene Indig vollständig und leicht durch Reduktionsmittel in Lösung bringen liess. Der auf diese Weise aus 50 Grm. gewonnene Indig zeigte einen Gehalt von 3,2 Grm. reines Indigblau, entsprechend 10,66 Proc. Indig von 60 Proc. Indigblaugehalt. Ein 50 Pfd. schweres Netz enthält daher ca. 5,3 Pfd. Indig und hätte einen Werth von 20 Thlr. Die



Krusten, welche sich an den eisernen Reifen ansetzen, sind so hart wie Schiefer und von graublauer Farbe. Sie werden, so viel bekannt, nicht auf Indig verwerthet. Eine mit Salzsäure aufgestellte Probe gab, auf ihren Indiggehalt untersucht, 25 Proc. Indig von 60 Proc. Gehalt an blauem Farbstoff. In der Folge will der Verf. ein Verfahren zur Wiedergewinnung des Indigs aus diesen verschiedenen Abfällen der Küpenfärberei mittheilen.

Ueber die früher <sup>1)</sup> kurz beschriebene Methode von J. H. Chaudet <sup>2)</sup> (in Rouen), aus chromsauren Salzen Chromoxydpräparate für die Zengdruckerei darzustellen, werden nun nähere Mittheilungen gemacht. Das Verfahren beruht darauf, dass, wenn durch die Lösung eines chromsauren Salzes schweflige Säure geleitet wird, die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird unter Bildung von Schwefelsäure, die sich sowol mit dem entstandenen Chromoxyd wie mit der ursprünglich mit der Chromsäure verbundenen Base verbindet. Neben den schwefelsauren Salzen bildet sich dabei auch eine gewisse Menge von Schwefelverbindungen. Chaudet verfährt auf folgende Weise: In eine gusseiserne Retorte, die einerseits mit einem Gebläse, andererseits mit dem die Lösung des chromsauren Salzes enthaltenden Gefässe in Verbindung steht, wird Schwefel gebracht und angezündet. Wird das Gebläse in Betrieb gesetzt, so wird die beim Verbrennen des Schwefels entstehende schweflige Säure in die Lösung des chromsauren Salzes getrieben. Wird doppelt-chromsaures Kali oder Natron verwendet, so werden schwefelsaure Salze und Schwefelverbindungen von Chrom und Kali oder Natron gebildet, die gelöst bleiben; bei Verwendung von chromsaurem Kalk entsteht schwefelsaurer Kalk, der niederfällt, und schwefelsaures Chromoxyd, das gelöst bleibt; ebenso ist es mit chromsaurem Bleioxyd und Baryt. Setzt man zu dem chromsauren Salze eine der mit der Chromsäure verbundenen Basis äquivalente Menge Schwefelsäure zu, so werden keine Schwefelverbindungen gebildet und die Reaktion geht schneller vor sich. Mittelst der Kalk-, Baryt- und Bleisalze stellt Chaudet, indem er die gebildeten unlöslichen schwefelsauren Salze abfiltrirt, reines schwefelsaures Chromoxyd dar; am besten eignet sich der durch directe Behandlung von Chromerz mit Kalk gewonnene doppeltchromsaure Kalk. Aus dem schwefelsauren Chromoxyd lässt sich durch Füllen mit Ammoniak oder kohlensauren Alkalien leicht Chromoxydhydrat darstellen, das zum Färben und Malen von Glas und Porcellan vorthellhaft verwendet werden kann. Das schwefelsaure und salpetersaure Chromoxyd wird als

1) Jahresbericht 1866 p. 274.

2) J. H. Chaudet, *Mechanic's Magaz.* 1866 No. 2180 p. 26; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 314.

Beize für Wolle und Seide verwendet, um mit verschiedenen Farbstoffen ganz neue Nüancen darzustellen. Für Baumwolle und andere pflanzliche Faserstoffe verwendet Chaudet essigsaures oder salpetersaures Chromoxyd, die leicht durch doppelte Zersetzung erhalten werden können. Bei Verwendung der Chromsalze als Beizen erhält man mit den Farbstoffen folgende Nüancen:

Lothholz	violettroth	Krapp	fahlgelb
Handelholz	roth	Galläpfel	fahlbraun
Felbholz	goldgelb	Sumach	gelbbraun
Quercitron	hellgelb	Catechu	siennabraun
Vaid	smaragdgelb	Cochenille	purpurroth
Persische Gelbbeeren	strohfarben	Carmin	carminroth
Orleans	fleischfarben	Gelbes Blutlaugensalz	grün
Curcuma	kupfergelb	Orseille	violettroth
Castic	mahagonigelb	Roths Blutlaugensalz	grünblau

Bei Anwendung der löslichen Salze von Chromoxyd- und Oxydulsalze als Beize erhält man echte Farben, was die durch doppelchromsaures Kali erhaltenen nicht sind. Chaudet sucht dies dadurch zu erklären, dass bei Anwendung von doppelchromsaurem Kali die Chromsäure den Faserstoff und den Farbstoff oxydire, wodurch letzterer langsam zerstört werde, während die Chromsäure in grünes Chromoxyd übergehe, so dass die ursprüngliche Nüance grünlich werden müsse. Anders bei Anwendung von Chromoxyd, das allerdings grosse Verwandtschaft zu dem Faser- und Farbstoffe habe, aber beständige Verbindungen bilde. Um die Anwendung von Chromoxyd als Beizmittel zu vereinfachen, suchte der Verf. unter Verwendung von doppelchromsaurem Kali als Beizmittel die Chromsäure auf gewissen Faserstoffen, wie Wolle, in Chromoxyd überzuführen, und es gelang ihm, indem er len mit chromsauren Kali gebeizten Faserstoff mit Agentien, die Chromsäure zu Chromoxyd reduciren, wie schweflige Säure, Schwefelalkalien, organischen Säuren, Alkohol, Zucker etc., in Berührung brachte, dann wusch und färbte. Es wurden dabei ähnliche Farben erhalten wie bei directer Verwendung von Chromoxyd als Beizmittel.

Kuhkothsurrogate<sup>1)</sup>. Unter den vielen Surrogaten des Kuhkoths, welche in der Neuzeit vorgeschlagen worden und zum Theil auch in Anwendung gekommen sind, hat namentlich das saure Arsensaure Natron in England und andern Ländern viel Anklang gefunden und wird z. B. auch in den Kattundruckereien Oesterreichs vielfach zum Abziehen der gedruckten Waare angewendet. Im Zollverein scheint es sich ebenfalls immer mehr einbürgern zu wollen und wird hier neuerdings auch im Grossen dargestellt, so von der chemischen Fabrik von Gebr. Dollfus in Chemnitz durch Erhitzen

1) Jahresbericht 1855 p. 339; 1858 p. 172; 1861 p. 274; 1863 p. 169.  
Wagner, Jahresber. XII.



von Chilialpeter mit arseniger Säure unter Gewinnung von Salpetersäure. In Orten, wo Kuhkoth schwer zu beschaffen oder theuer ist, ist die Anwendung des arsensauren Natron sehr zu empfehlen; es gewährt dasselbe noch den Vortheil, dass das Echtviolett mit *fleur de garance* oder Alizarin eingefärbt beim Abziehen mit Kuhkoth und einer Lösung dieses Salzes bedeutend an Schönheit gewinnt; man erhält ein reines Violett ohne Stich ins Grau. Hat man mit Krappblau eingefärbt, so braucht man nachher weniger zu seifen, erspart somit Seife. Ein Chemnitzer Colorist empfiehlt<sup>1)</sup> folgende Verhältnisse beim Kuhkoth des Echtviolett:

3000 Liter Wasser,  
100 Pfd. Kuhkoth,  
5—6 „ arsensaures Natron (aus genannter Fabrik bezogen),  
15 „ Kreide.

Nach diesen Verhältnissen erhält man ein sehr schönes und reines Violett.

Charles<sup>2)</sup> empfiehlt (nach einem französischen Patent) als Kuhkothsalz eine Lösung von 2 Kilogr. Borax in 500 Liter Wasser, durch welche die Stücke 2—3 Minuten lang genommen werden<sup>3)</sup>.

Im Anschlusse an H. Hirtzel's Mittheilungen<sup>4)</sup> über die fabrikmässige Darstellung von Blutalbumin, veröffentlichte Br. Richter<sup>5)</sup> eine Abhandlung, aus welcher wir Nachstehendes entnehmen. Am reinsten (farblosesten) finde sich der Eiweissstoff (Albumin) im Kibitzei vor. Das daraus bereitete Albumin gleicht einem krystallklaren Glas, kann aber, da dergleichen Eier zu selten sind, nicht in grösseren Mengen fabricirt werden. Das nächstbeste und allen Anforderungen entsprechende Albumin gewinnt man aus den Eiern von Hühnern, Gänsen, Enten. Das Dotter wird von dem Eiweiss getrennt und die im Eiweiss noch befindlichen Theile scheiden sich, nachdem das Eiweiss mit Wasser geschlagen worden ist und je nach der Temperatur 12 bis 24 Stunden stehen gelassen wurde, von selbst aus, indem sie sich obenauf in Form von dichter schlieriger Masse und am Boden des Gefässes in Form von Flocken setzen. Ist dies geschehen, so wird der reine Eiweissstoff durch einen 2'' über dem Boden des Gefässes angebrachten Hahn abgezogen und in flachen Wannen in einem warmen Luftstrom getrocknet. Schwieriger als

1) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 56.

2) Charles, Bullet. de la société chim. 1866 V p. 238.

3) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 661.

4) Jahresbericht 1865 p. 664.

5) Br. Richter, Leipziger Blätter für Gewerbe 1866 No. 13 p. 209; Dingl. Journ. CLXXXI p. 476; Bullet. de la soc. chim. 1866 Dec. p. 508; Polyt. Centrabl. 1866 p. 1218; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 244.

beim Ei ist beim Blut die Trennung des Eiweisses von den anderen Bestandtheilen. Um es möglichst rein zu erhalten ist es unbedingt erforderlich, dass der Process des Gerinnens ganz ungestört vor sich gehe, damit die gerinnenden Bestandtheile des Blutes unter sich eine engere Verbindung eingehen und so die flüssigen Theile leichter und reiner von sich geben. Es würde das aber eine reine Unmöglichkeit sein, wollte man das Blut in unter dem Schlachtplatze angebrachten Cisternen ansammeln, weil durch den Zufluss des Blutes von dem 2. und 3., überhaupt die ferneren geschlachteten Thiere, das Gerinnen des Blutes der vorher geschlachteten Thiere gestört werden müsste. Das daraus gewonnene Albumin würde stark mit anderen Theilen, insbesondere mit Blutkugeln gemischt sein, nach der Trocknung eine schwarze undurchsichtige und schwer lösliche Masse bilden und daher kaum zum Schwarzdruck, aber gar nicht zum Farbendruck zu verwenden sein; auch darf der Blutkuchen höchstens 6 Centimeter dick sein, weil im andern Fall das Serum schwer austreten kann und ein grosser Theil den Weg an die Oberfläche des Blutkuchens nicht finden würde. Man bedient sich daher zum Auffangen des Blutes runder Schüsseln von Zinkblech, die einen flachen Boden und ca. 3" hohen Rand haben. Ist das Rind geschlagen und gestochen, so fängt man das Blut in diesen Schüsseln auf bis sie ca. 6 Centimeter hoch vollgelaufen sind und setzt sie sogleich an einen ruhigen Platz, damit das Blut gehörig gerinnt. Ist dies geschehen, so ist das Blut erst transportfähig. Ein Theil, aber ein nur geringer, des darin enthaltenen Serum scheidet sich nun auf der Oberfläche aus. Die festen Blutkuchen aus den Fang- oder Transporterschüsseln bringt man auf Siebschüsseln, d. h. Schüsseln mit einem fein siebartig durchlöchernten Boden und zerschneidet alsdann den Blutkuchen in lauter kleine Würfel; durch den Siebboden tropft in ca. 3 Minuten das mit Blutkugeln gemischte Serum, soweit erstere durch das Zerschneiden aus ihrer Verbindung gelöst worden sind, ab; ist dies geschehen, so läuft nur noch ziemlich reines Serum ab. Um das Serum aufzufangen, stellt man die Siebschüsseln auf sogenannte Röhrenschüsseln, in deren Boden, der etwas gewölbt sein muss, ein der Höhe nach verstellbares Röhrchen angebracht ist. Man lässt jetzt alles im Blutkuchen enthaltene Serum die Nacht über ausfliessen. Dasselbe sammelt sich in der Röhrenschüssel an, wobei vorher das erwähnte Röhrchen so weit empor geschoben worden, dass seine obere Mündung über dem Niveau des Serum steht; die etwa im letztern noch enthaltenen fremden Theile setzen sich nun zu Boden. Um das klar gewordene Serum abzulassen, braucht man nur das Röhrchen mit seiner obern Mündung behutsam bis unter die Oberfläche des Serum zu ziehen und das abfliessende Serum in einem Gefässe aufzusammeln. Das so gewonnene reine Se-



rum wird endlich in flachen viereckigen Tassen von Porcellan der Zink der Einwirkung erhitzter Luft von anfänglich 45—50° C. ausgesetzt und hierdurch rasch getrocknet. Damit die durch das Verdampfen der flüssigen Theile des Serum mit feuchten Dünsten geschwängerte Luft nicht hindernd auf den Process der Trocknung wirkt, ist es nöthig, für guten Luftabzug in den Trockenkammern Sorge zu tragen, weil sonst der Eiweissstoff in Fäulniss übergehen würde. Aus demselben Grunde darf der Blut-Eiweissstoff nur in dünnen Schichten auf die Tassen gegossen werden und höchstens 0,4 Centimeter hoch in denselben stehen, weil es sonst zu lange dauern würde, ehe er trocknet. Das Blutalbumin Ia ist nunmehr fertig und wird so in den Handel gebracht. Das Serum ist nicht von allen Thieren gleich hell; so beobachtete Richter, dass das Blut von Büffeln, das in Ungarn in grosser Zahl geschlachtet werden, ein ziemlich farbloses Serum und daher auch das beste Albumin giebt. Gewöhnliche Rinder geben am meisten goldhelles, aber zum Theil auch braunstichiges und rothstichiges Serum ab. Die letzteren beiden Sorten werden mit Albumin IIa Waare verarbeitet, zu der alles das genommen wird, was zu Albumin I tauglich ist. Das Blutquantum, welches die Thiere geben, ist ebenfalls nicht gleich; wenn das Blut sorglich aufgefangen wird, so gewinnt man von einem Ochsen 3, von einer Kuh 2 Schüsseln Blut. — Eieralbumin ist das werthvollste Albumin, weil es ganz farblos ist und daher bei der Verwendung zum Druck für die zartesten Farben als Bindemittel gebraucht werden kann ohne dem Glanze und Festen der Farben den mindesten Abbruch zu thun, Blutalbumin I wird desto werthvoller, je näher es diesen Eigenschaften des Eieralbumins gebracht wird; wie es jetzt gewonnen wird kann es nur zum Druck dunklerer Farben benutzt werden. Blutalbumin IIa (dunkelgrün aber durchscheinend) wird noch am besten bei dem Schwarzdruck verwerthet; für Klärzwecke bei der Zuckerfabrikation genügt es. Blutalbumin III ist aus allen dem Blutkuchen noch abzugewinnenden flüssigen Theilen herzustellen, weil es hier gar nicht auf die Farbe, sondern nur auf die Fähigkeit bei gewissen Hitzegraden zu coaguliren ankommt. Das Produkt ist undurchsichtig schwarz. Unbedingt zu empfehlen ist aber, zur Klärung nicht gerührtes Blut, sondern Albumin zu verwenden, denn von dem gerührten Blute ist eben nur der darin enthaltene Eiweissstoff wirksam; alle anderen Theile sind überflüssiger Ballast und gehen bei dieser Art Verwendung für die Blutlaugensalzfabrikation verloren. Für letztere und zur Düngung benutzt man das noch verbleibenden Blutkuchen, der ebenfalls im getrockneten Zustande versandt wird. — Die Albuminfabrikation hat mit der Zusammenstellung und Herstellung aller der neuen Farben, ganz besonders seit dem Jahre 1867, an Bedeutung gewonnen. Im Jahre 1866

erreichte Eialbumin den höchsten Preis von 500 Fl. pro Ctr., Blutalbumin Ia 250 Fl. Der Ausbruch des amerikanischen Krieges und der damit verbundene Rückschlag auf die Kattendruck-Industrie drängte die Preise rapid auf 200 Fl., resp. auf 80 Fl. und auf ihren heutigen Stand zurück. Die damalige günstige Periode konnte nicht verfehlen, in den Jahren 1857—1860 und 1861 die Darstellung weiterer Surrogate zu befördern. So gewann man und gewinnt noch heute Eiweissstoffe aus Kleber, Quark etc. und gab ihnen die Namen Casein, Lactin, — Fabrikate, die ebenfalls bestimmt sind, mehr oder minder das Eialbumin zu ersetzen. Das Fischalbumin<sup>1)</sup> hat dem Eialbumin keine erfolgreiche Concurrenz gemacht. Die grösste Fabrik für Eier- und Blutalbumin, Lactin und dergl. in Oesterreich ist die von Julius Hofmeier in Prag und Wien.

Kunheim<sup>2)</sup> (in Berlin) empfiehlt folgendes Verfahren der Darstellung von Blutalbumin im farblosen Zustande. Möglichst frisches Blut wird in ein eisernes, mit hölzernem Deckel verschlossenes Gefäss gelassen und durch ein Rührwerk bis zur vollständigen Trennung des Blutkuchens vom Serum geschlagen: demnächst wird aus der in eine Centrifuge gebrachten Masse die das Albumin enthaltene Flüssigkeit ausgeschleudert und letztere in Vacuumpfannen bei höchstens 48° R. abgedampft, so lange bis eine herausgenommene Probe bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Die Flüssigkeit lässt man sodann auf dünne und flache Blechpfannen fliessen, die einem trocknenden Luftstrome von 28° R. in einem Trockenraume bis zum Erstarren ausgesetzt werden. Das getrocknete Albumin ist durchscheinend, hornartig und je nach der Sauberkeit der Arbeit mehr oder weniger hell gefärbt. Um dem Verderben des Blutalbumins vorzubeugen, empfiehlt G. Schaeffer<sup>3)</sup> den Zusatz einer Lösung von chlorsaurem Ammoniak von 10° B. C. Koechlin<sup>4)</sup> giebt zu gleichem Zwecke 1 pro Mille arsensauren Natrons den Vorzug.

Unter den Surrogaten für das Eialbumin, welche in Folge von dessen hohem Preise in der Zeugdruckerei Anwendung gefunden haben, zeichnet sich ausgetrockneter Kleber oder das sogenannte Lucin durch die grosse Solidität der damit verdickten Farben, sowie durch seine ökonomischen Vortheile aus. Da die damit erlangten Resultate sehr verschieden ausfielen, so suchten Thom

1) Jahresbericht 1860 p. 604; 1861 p. 595.

2) Kunheim, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1865 p. 89; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 378; Polyt. Notizbl. 1866 p. 158.

3) Monit. scientif. 1866 p. 450.

4) Monit. scientif. 1866 p. 451.



und Rosenstiel<sup>1)</sup> die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen dasselbe am besten zu verwenden ist. Das Lucin ist wie der Kleber in Wasser unlöslich und verrührt sich auch nicht mit demselben, wohl aber mit alkalischen und sauren Lösungen, von denen die Verf. Essigsäure, in Zuckerwasser aufgelösten Kalk und Ammoniak anwendeten. Die verschiedenen Proben wurden mit Handformen und mit Walzen gedruckt, gleichzeitig gedämpft und durch Behandeln mit kochendem Wasser, kochendem Seifenwasser und durch Reiben mit der Bürste auf ihre Solidität geprüft. Die mit Lucin erhaltenen ungünstigen Resultate lassen sich dadurch erklären, dass 1 Liter Farbe, welche mit Essigsäure oder Zuckerkalk verrührtem Lucin verdickt ist, nie über 180 bis 200 Grm. trocknes Lucin enthält, während die mit Eiweiss verdickten Farben 220 bis 250 Grm. Eiweiss, also mehr Fixirmittel, enthalten. Man kann aber lucinreichere Farben dadurch erhalten, dass man dem in verhältnissmässig wenig Wasser eingeweichten Lucin ein wenig Ammoniak zusetzt; nach 2 Tagen besitzt dann die Masse die Consistenz eines guten Verdickungsmittels. Man bekommt so Farben, welche pro Liter 230 Grm. trocknes Lucin enthalten. Eine auf diese Weise verdickte Farbe hält auf dem Gewebe so fest wie eine Eiweissfarbe und widersteht dem Wasser und der Reibung, wird aber durch kochendes Seifenwasser ganz abgezogen, da der Kleber beim Dämpfen nur theilweise coagulirt und in alkalischem Wasser immer noch löslich ist. In Gegenwart von Kalk wird dagegen das Lucin durch Dämpfen in alkalischen Flüssigkeiten sehr wenig löslich und es kommen bei Gegenwart von Kalk 200 Grm. Lucin pro Liter 142 Grm. in demselben Volumen enthaltenen Eiweiss gleich. Bei gleichzeitiger Anwendung von Ammoniak und Zuckerkalk, von denen ersteres das Verhältniss von Lucin, letzteres durch seinen Kalk den Widerstand gegen Seifenwasser erhöht, wurden gute Resultate erzielt; 215 Grm. Lucin pro Liter fixirten in diesem Falle so gut wie 213 Grm. Eiweiss. — Mit Lucin fixirtes Ultramarin giebt etwas mattere Farben als mit Eiweiss fixirtes; für eine grosse Zahl anderer Stoffe ist aber das Lucin sehr gut anwendbar. — Zu vorstehenden Mittheilungen bemerkt G. Schöffler, dass nach seinen Versuchen die Festigkeit der mit Kleber verdickten Farben wirklich mit der Menge des Fixirmittels zunimmt und in den angegebenen Grenzen den Vergleich mit der durch Eiweiss erzeugten aushalte; es könne aber mit dem Kleber keine grössere Festigkeit erreicht werden, als diejenige einer Farbe, welche 230 Grm. Eiweiss pro Liter enthält. Das Lucin werde das Eiweiss nie vollständig

1) Thom und Rosenstiel, *Bullet. de la société industrielle de Mulhouse* 1866 p. 433; *Dingl. Journ.* CLXXXIII p. 53; *Deutsche Industriezeit.* 1867 p. 35.

ersetzen können, weder in Bezug auf Festigkeit, noch auf Lebhaftigkeit der Farben, wohl aber, nach dem von Thom und Rosenstiel angegebenen Verfahren benutzt, eine grössere Verwendung als bisher finden können.

Picciotto<sup>1)</sup> liess sich folgendes Reinigungsverfahren des arabischen Gummi's (für England) patentiren. Das Gummi wird in 6 bis 15 Theilen Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung holziger und erdiger Beimischungen durch Leinen gegossen und hierauf mit so viel frisch aus Alaunlösung mittelst Kali niedergeschlagenem und ausgewaschenem feuchtem Thonerdehydrat vermischt, dass ein dicker Brei entsteht; dieses Thonerdehydrat wirkt entfärbend, und wenn der Brei auf Leinen gegossen ist, so fliesst eine klare, farblose Gummilösung ab. Es genügt oft schon zur Entfärbung, die Gummilösung nur durch eine feuchte Thonerdeschicht hindurch zu giessen, wobei sie um so farbloser wird, je langsamer sie durchläuft; soll aber ein ganz farbloses Gummi erhalten werden, so wiederholt man die Filtration der Lösung durch neue Mengen von Thonerdehydrat, welche aber lange nicht so viele färbende Bestandtheile aus dem Gummi aufnehmen wie die erste Thonerdeschicht und daher noch zur Entfärbung neuer Mengen von Gummi dienen können. Das Thonerdehydrat, welches wegen seiner grossen Menge aufgenommenen Farbstoffs nicht mehr zur Reinigung des Gummis dienen kann, wird zu diesem Zwecke wieder brauchbar, wenn es erst zur Entfernung des anhängenden Gummis mit heissem Wasser auf Leinen gewaschen, dann mit Chlorwasser oder einer klaren Chlorkalklösung übergossen und schliesslich noch mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen wird; es wird hierdurch wieder weiss und erhält seine entfärbende Eigenschaft vollständig wieder.

### *Literatur.*

P. Schützenberger, *Traité des matières colorantes, contenant leurs applications à la teinture et à l'impression et des notices sur les fibres textiles, les épaississants et les mordants*; 2 Volumes (avec un grand nombre d'échantillons), Paris 1866. Victor Masson et Fils.

Das vorliegende Werk Schützenberger's, welches wir in Hinsicht auf Qualität und Originalität ohne Umstände Persoz's klassischem Werke über den Zeugdruck gleichstellen möchten, zerfällt in folgende 6 Abschnitte (livres):

1. *Abschnitt*. Untersuchungen über die Gespinnstfasern und die Verdickungsmittel. Wir finden hier die vollständige Geschichte der Cellulose,

1) Picciotto, Polyt. Notizbl. 1866 p. 282.



der Baumwolle, der Flachs- und Hanffaser, der Seide und der Wolle und die Schilderung der üblichen Bleichmethoden; ferner die Darlegung der Verdickungsmittel, ihren Ursprung, ihre Fabrikation und ihre Anwendung im Zeugdruck;

2. *Abschnitt.* Allgemeine Principien des Fixirens der Farben. Der Verf. tritt in dieser wichtigen Abtheilung als Anhänger der mechanischen Theorie auf. Er sagt: „Es ist wenig wahrscheinlich, dass zwischen den bezüglichen Quantitäten der Faser und des Pigments eine atomistische Beziehung obwalte. Weder die Faser noch der Farbstoff haben nach ihrer Fixation eine ihrer charakteristischen Eigenschaften eingebüsst.“ Das Färben der Faser kann geschehen  $\alpha$ ) durch mechanische Fixation mittelst Albumin, Kleber, Casein etc.;  $\beta$ ) dadurch, dass der Farbstoff mit der Faser sich verbindet, wie es der Fall ist beim Färben von Wolle und Seide mit den Anilinfarben, mit Indigearmin etc.;  $\gamma$ ) der Farbstoff tritt mit der Faser zusammen (*la couleur fait corps avec la fibre*), ohne jedoch mit ihr eine chemische Verbindung einzugehen, wie es geschieht beim Färben mit Carthamin, Indig. Catechu, Anilinschwarz, Eisen- und Chromoxyd, Ferrocyanwasserstoffsäure und den Applicationsfarben;

3. *Abschnitt.* Mineralische Farbstoffe. Hierbei giebt der Verf. Details über die Farbenfabrikation im weitern Sinne, z. B. über Ultramarin, über die Cyanverbindungen (Blutlaugensalz) etc.

4. und 5. *Abschnitt.* Künstliche Farbstoffe aus Harnsäure, Anilin, Naphthalin, Carbonsäure etc.

6. *Abschnitt.* Natürliche Farbstoffe: Indig und Krapp und ihre Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck.

#### *$\gamma$ ) Bleicherei.*

J. Malmedie <sup>1)</sup> beschreibt einen in England patentirten und von dort aus in Deutschland eingeführten Bleichapparat, welcher gestattet, die rohen Flachsgarne in ein und demselben Behälter nach einander der Wirkung der verschiedenen bleichenden und reinigenden Flüssigkeiten — Chlorklösung, Lauge und verdünnte Säure — auszusetzen, indem man diese zu den Garnen bringt, anstatt, wie bisher üblich, jene nach einander in die verschiedenen Flüssigkeiten zu schaffen. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei neben einander befindlichen cylindrischen Behältern mit gewölbten Deckeln und Böden, die luftdicht verschlossen und innen stark verzinkt sind, damit sich kein Rost bilden kann, der das Garn fleckig machen würde. In jedem Behälter befindet sich ein verzinnter durchlöcherter Losboden, der die Oefnungen im Boden des Behälters vor dem Hineinfallen der Garne schützt und ein möglichst gleichmässiges und gleichzeitiges Eindringen der (von unten zutretenden) Flüssigkeiten in die Garne bewirkt. Auf je drei verzinnte Eiskeisenringe in jedem Behälter werden Holzstäbe als Träger der Garne gelegt, damit letztere nicht zu dicht auf einander

1) J. Malmedie, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1866 p. 117; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 215.

liegen und ein rasches und inniges Durchdringen der Flüssigkeiten gestatten; es werden somit 4 Schichten Garne gebildet, zwischen denen sich aber nur geringe Zwischenräume befinden. Das Garn wird durch ein Mannloch mit luftdicht schliessendem Deckel im Deckel des Behälters ein- und ausgebracht. Unter den Behältern befinden sich nun drei Cisternen aus mit Cement verbundenen Granitplatten oder aus in Cement gemauerten Ziegeln, die zur Aufnahme der Chlorlösung, der Lauge und der verdünnten Säure dienen; durch eine mit Ventilen versehene Rohrleitung kann jede Cisterne mit dem einen oder andern Behälter beliebig in Verbindung gebracht werden. Um die Flüssigkeit aus einer Cisterne in einen Behälter gelangen zu lassen, stellt man im letztern, der oben mit dem Saugrohr einer kräftigen Luftpumpe in Verbindung steht, eine möglichst vollkommene Luftleere her und öffnet dann die Ventile, welche die Verbindung der Cisterne mit den Behältern herstellen. Selbstverständlich ist jeder Behälter mit Sicherheitsventil und Wasserstandszeiger sowie mit einem Rohre mit Absperrventil zum Ablaufenlassen der etwa nicht mehr brauchbaren Flüssigkeiten versehen; ein Vacuummeter ist für beide Behälter gemeinsam. Eine besondere Rohrleitung gestattet endlich noch je nach Bedarf kaltes Wasser oder Dampf in den Behälter einzuführen. Jedenfalls hat der Apparat den grossen Vortheil, dass er gestattet, in möglichst kurzer Zeit die Garne mit verschiedenen Flüssigkeiten abwechselnd in Verbindung zu bringen, und kann er selbstverständlich für kleinere Bleichereien auch mit nur einem Garnbehälter gebaut werden.

H. Scharf<sup>1)</sup> construirte eine Patent-Bleichmaschine für Webwaaren, bei welcher das bleichende Agens nicht Chlorkalk, sondern freies Chlor ist.

F. P. Langenard<sup>2)</sup> beschrieb Verbesserungen an Centrifugaltrockenmaschinen, die ununterbrochen fortarbeiten, ohne dass durch das Ein- und Austragen der Waare Zeit verloren wird.

Zum Kaltbleichen von Zeugen aller Art, Seide, Baumwolle, Leinen, Flachs, Wolle etc. verwenden Tessié du Mothay und Rousseau<sup>3)</sup> (in Metz) neuerdings mit sehr gutem Erfolg übermangansaures Natron, das nach einem neuen billigen Verfahren dargestellt wird. Die Zeuge werden in ein Bad dieses Salzes gebracht, von Zeit zu Zeit darin mit einem Glasstabe umgerührt und nach ca. 10 Minuten herausgenommen, wobei sie durch den Niederschlag von

1) H. Scharf, Deutsche Industriezeit. 1866 No. 25; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1192; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 373.

2) F. P. Langenard, Technologiste 1865 p. 637; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1417; Dingl. Journ. CLXXX p. 276.

3) Tessié du Mothay u. Rousseau, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 355.



Manganoxyd stark braun gefärbt erscheinen. Dann werden sie so rasch wie möglich in ein Bad mit Wasser getaucht, das mit Schwefelsäure angesäuert ist und wieder mit einer Glasstange umgerührt, worauf sie nach 1 oder 2 Minuten fast weiss erscheinen. Diese Operationen werden noch zwei Mal wiederholt, worauf dann die Zeuge glänzend weiss erscheinen, ohne dass die Fasern im geringsten beschäftigt sind. (Vorstehendes Bleichverfahren ist in Cernay — Bas-Rhin — im grossen Maassstabe mit bestem Erfolge versucht worden. Die Ersparniss gegen die bisherige Bleiche sei eine sehr bedeutende)<sup>1)</sup>.

Die Chlormagnesia (unterchlorigsaure Magnesia, Ramsay's Bleichflüssigkeit) wird zuweilen für das Bleichen zarterer Stoffe dem Chlorkali, Chlorkalk und Chlorwasser vorgezogen<sup>2)</sup>. Um eine Chlormagnesialösung mit einer gleichstarken Chlorkalklösung in ihrem Verhalten vergleichen zu können, stellte Jokisch<sup>3)</sup> folgende Versuche an. Zuerst wurde eine klare Chlorkalklösung dargestellt. Ein gewisses Volum desselben wurde einerseits mit einem gleichen Volum Wasser, anderseits mit einem gleichen Volum Bittersalzlösung unter starkem Schütteln gemischt, so dass nach Absitzenlassen des Gypses gleiche Volumine der beiden Flüssigkeiten gleiche Mengen bleichenden Chlors, was chlorometrisch bestimmbar war, enthielten. Es wurden nun 1) in gleiche Maasse der stark verdünnten Flüssigkeiten indigblau gefärbte Stücke von Wollenstoff gebracht und beobachtet, dass die Entfärbung in der Chlormagnesia rascher vor sich ging als im Chlorkalk. 2) Gleiche Volumine beider Bleichlösungen wurden in offenen Gläsern drei Tage lang neben einander stehen gelassen und dann chlorometrisch untersucht. Das wirksame Chlor der Chlormagnesia verhielt sich zu dem des Chlorkalkes wie 48:65. Die erstere Flüssigkeit war also, sich selbst überlassen, die leichter zersetzbare. 3) Da der Chlorkalk, als Nebenwirkung des Kalkes, beim Bleichen von Stroh eine vorgängige Bräunung hervorbringt, wurde auch Stroh in beiden Flüssigkeiten zu bleichen versucht. Bei Chlormagnesia trat die Bräunung nicht ein, das Stroh bleichte sich etwas schneller und schien auch etwas fester geblieben zu sein als das im Chlorkalk gebleichte. Diese nach verschiedenen Richtungen bessern Resultate, scheinen zurückführbar zu sein, theils auf die leichtere Zersetzbarkeit der unterchlorigsauren Magnesia als des Salzes mit schwächerer Basis, theils auf die

1) Les Mondes XII p. 238.

2) Vergl. W. H. v. Kurrer, Die Kunst zu bleichen, Nürnberg 1831 p. 82.

3) Jokisch, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 9; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 573; Dingl. Journ. CLXXXII p. 79; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 394; Journ. für prakt. Chemie XCIX p. 329; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1642; Polyt. Notizbl. 1866 p. 317.

Unlöslichkeit der Magnesia in Wasser und das Fehlen der Nebenwirkungen einer ätzenden alkalischen Erde. Es wurde bei den Versuchen bemerkt, dass Bittersalz vorkommt, das ziemlich viel Mangansalze enthält. In diesem Falle tritt Röthung der Lösung unter Schwächung der Bleichkraft ein.

### Tinte.

Rothe oder anders gefärbte Anilintinten werden nach einem von Just. Fuchs<sup>1)</sup> geprüften Recept auf folgende Weise dargestellt: Je nach der Farbe, welche die Tinte erhalten soll, — roth, blau, grün oder gelb, — wird 16 Grm. des entsprechenden Anilinfarbstoffes in einem emailirten eisernen Gefäss mit 150 Kubikcentimeter starkem Spiritus übergossen und ca. 3 Stunden ruhig stehen gelassen. Dann setzt man ca. 1 Liter Regenwasser oder destillirtes Wasser zu und erwärmt das Ganze einige Stunden gelind, bis der Alkoholgeruch nicht mehr bemerklich ist, fügt eine Lösung von ca. 64 Grm. arabischem Gummi in 250 Kubikcentimeter Wasser zu und lässt die nunmehr fertige Tinte absetzen. Das Mengenverhältniss des Farbstoffs lässt sich, da die Anilinfarben in ihrer Qualität je nach der Darstellungsmethode verschieden sind, nicht genau feststellen, ergiebt sich aber sofort aus einem kleinen Versuch.

E. Jacobsen<sup>2)</sup> giebt eine Vorschrift zur Darstellung mit Anilinschwarz bereiteter Zeichentinte, welche die Wäsche aushält. I. *Kupferlösung*: 8,52 Grm. krystallisirtes Kupferchlorid, 10,65 Grm. chlorsaures Natron und 5,35 Grm. Chlorammonium werden in 60 Grm. destillirtem Wasser gelöst. II. *Anilinelösung*: 20 Grm. salzsaures Anilin werden in 30 Grm. destillirtem Wasser gelöst und dazu 20 Grm. einer Lösung von Gummi arabicum (1 Th. Gummi, 2 Th. Wasser) und 10 Grm. Glycerin gemischt. 4 Th. der Anilinelösung mit 1 Th. der Kupferlösung in der Kälte gemengt, geben eine grünliche Flüssigkeit, welche direct zum Zeichnen der Wäsche verwendet werden kann, sich aber nur einige Tage lang unzersetzt erhält, weshalb es nöthig ist, die Flüssigkeiten Nr. I und II getrennt aufzubewahren und erst kurz vor dem Gebrauche zu mischen. Das Zeichnen selbst kann sowol mit der Feder, als mit Schablone und Pinsel geschehen; sollte die Flüssigkeit nicht gehörig aus der Feder

1) Just. Fuchs, Breslauer Gewerbebl. 1866 No. 9; Dingl. Journal CLXXXI p. 335; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 348; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1500; Polyt. Notizbl. 1866 p. 254.

2) E. Jacobsen, Chem.-techn. Repertorium 1866 I. Halbjahr p. 2; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 78; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 36; Polyt. Notizbl. 1866 p. 377.



fließen, so kann man sie mit etwas Wasser verdünnen, ohne befürchten zu müssen, dass dadurch die Intensität der Farbe beeinträchtigt würde. Die Zeichnung erscheint auf dem Gewebe zuerst blassgrün, wird aber bei längerem Liegen an der Luft schwarz; sie schwärzt sich augenblicklich, wenn man die Rückseite des Gewebes mit einem heissen Plätteisen überfährt oder die Zeichnung über einer Spiritusflamme erwärmt. Da durch trockene Hitze die gezeichneten Stellen leicht brüchig werden, so thut man besser, die Zeichnung dicht über ein Gefäss zu halten, in welchem sich heftig siedendes Wasser befindet. Die Temperatur der entweichenden Wasserdämpfe genügt, fast augenblicklich die Reaktion (es entsteht Anilinschwarz) eintreten zu lassen. Nach dem Dämpfen wäscht man die gezeichnete Stelle leicht in warmem Seifenwasser, wodurch die Farbe schön blauschwarz nuancirt wird. Die Farbe widersteht Säuren und Laugen, und hat man nur Sorge getragen, dass die Zeichenflüssigkeit die Faser wirklich durchdrungen (d. h. dass die Zeichnung auch auf der verkehrten Seite des Gewebes sichtbar geworden), so ist ein Verblässen in der Wäsche nicht zu befürchten.

### Papierfabrikation.

Das von Schapring<sup>1)</sup> als Erkennungsmittel von Holzstoff empfohlene schwefelsaure Anilin leistet nach Wiesner<sup>2)</sup> nur für ordinäre Papiere gute Dienste, da es bloß auf die den Zellstoff der Holzfaser verunreinigenden Körper wirkt. Je besser also der Fabrikant diese Stoffe zu entfernen weiss, desto weniger gelingt die Nachweisung der Holzfaser durch schwefelsaures Anilin und es wird stets erst des Mikroskops bedürfen, wenn ein unumstössliches Urtheil über eine Pflanzensorte abgegeben werden soll.

Seite 467 ist eine Notiz Varrentrapp's mitgetheilt, in welcher ein Verfahren der gleichzeitigen Gewinnung von Papier und von Alkohol aus Holz beschrieben wird. W. Seume<sup>3)</sup> beschreibt das Trocknen des Holzstoffes für die Papierfabrikation. Der Wassergehalt des Holzstoffes lässt sich am vortheilhaftesten durch Pressen entfernen, und die von vielen Papierfabrikanten gehegte Ansicht, dass das Pressen dem Stoffe nachtheilig sei, ist eine durchaus unbegründete. Der Verf. hat Holzstoff, den er bis auf 20 Proc. Wassergehalt ausgepresst und dann bis auf 5 Proc. Wassergehalt ab-

1) Jahresbericht 1865 p. 674.

2) Wiesner, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 272; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 178.

3) W. Seume, Deutsche Industriezeit. 1866 No. 47; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1637.

getrocknet hat, zu dem feinsten Papier ebenso vortheilhaft als frisch geschliffenen Holzstoff verwendet und das Papier ist gleichmässig rein und durchsichtig ausgefallen. Vor Allem darf der Holzstoff nicht bei hoher Temperatur getrocknet werden; schon die im Sommer an der Luft hart gewordenen Ziegel sind zu feineren Papiersorten nicht gut verwendbar, weil aller Holzstoff, mögen die Klötzer noch so gut sortirt und von den Aesten befreit sein, stets noch Holztheile enthält, welche beim Trocknen in dem Stoffe kleine Klümpchen bilden, die sich allerdings sehr schwer wieder lösen und beseitigen lassen; die Entstehung dieser Klümpchen schreibt man mit Unrecht dem Auspressen zu. Um nun den Holzstoff ohne allen Nachtheil für denselben bis auf 20 Proc. Wassergehalt auszupressen, hat man an dem Holzstoffapparat eine kleine, nicht kostspielige Maschine anzubringen, welche den sortirten Stoff schon in schwachen Tafeln liefert. Diese Tafeln enthalten ungefähr  $\frac{1}{3}$  Holzstoff und  $\frac{2}{3}$  Wasser und können auf dem dem Verf. patentirten Entwässerungsapparat bis auf 20 Proc. Wassergehalt abgetrocknet werden. Sollen die Holzstofftafeln nicht mehr als 10 Proc. Wasser enthalten, so hängt man sie noch einige Stunden an Stäbchen in einem leicht geheizten Raume auf.

Lockerung von Papier etc. durch Krystallbildung. Leinwandstücke, welche längere Zeit und wiederholt mit Zuckerlösung in Berührung standen, verlieren, wie schon von verschiedenen Seiten beobachtet worden, wesentlich von ihrer Dauerhaftigkeit. Doré erwähnt sogar, dass Leinwand durch die Einwirkung von Zuckerlösung in einem warmen Zimmer ebenso mürbe und brüchig geworden, als hätte Schwefelsäure darauf eingewirkt. Die indifferente Natur des Zuckers schliesst wol die Annahme einer chemischen Wirkung auf Leinwand in dieser Beziehung aus und der Grund der eigenthümlichen Erscheinung kann somit nur auf einer mechanischen Wirkung beruhen, indem nämlich beim Verdampfen der ein Gewebe imprägnirenden Zuckerlösung die hierbei entstehenden Zuckermetalle die Leinwandfaser auseinander treiben. A. Vogel<sup>1)</sup> hat nun über diesen Gegenstand einige Versuche angestellt und zwar zunächst über die Einwirkung des Zuckers und verschiedener Salze auf die Consistenz der Papierfaser, wozu er sich des vor einiger Zeit von ihm in Vorschlag gebrachten Tensionsapparats bediente. Derselbe besteht aus zwei Stahlklammern, zwischen welchen der zu untersuchende Streifen befestigt wird; an der oberen Klammer befindet sich ein Hebelarm mit verschiebbarer Gewichtsschale, so dass durch Auflegen von Gewichten

1) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1866 No. 73; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 177; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 125; Polytechn. Centralbl. 1866 p. 1023.



die Elasticität und Tenacität des Papiers mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann. Die aus mehreren, sehr nahe übereinstimmenden Versuchen festgestellte Mittelzahl der Tenacität der zu den Versuchen verwendeten Papiersorte = 1000 gesetzt diente zur Vergleichung mit dem durch Krystallbildung veränderten Papiere. Neben dem Zucker wurden nur ganz neutrale Salze, wie schwefelsaures Natron, schwefelsaures Kali, Chlornatrium u. dergl., zur Anwendung gebracht, um jede chemische Einwirkung, sei es durch Säure oder Alkali, vollkommen auszuschliessen. Dabei ergaben sich allerdings sehr bemerkbare Unterschiede, je nachdem das Papier mit destillirtem Wasser oder mit verschiedenen Salzlösungen in Berührung gestanden hatte. So wird z. B. die Tenacität des Schreibpapiers durch Behandeln mit destillirtem Wasser von 1000 auf 844, durch schwefelsaures Natron auf 795, durch Zucker auf 788 etc. reducirt. Selbstverständlich muss die Behandlung des Papiers mit Wasser und Lösungen eine ganz identische sein und ist auch ein genaues Trocknen der Papiermuster bei 100° C. absolut nothwendig. Diese Resultate, welche offenbar auf eine Lockerung der Papierfaser durch Krystallbildung, wenn auch nicht in erheblichem Maasse, hinweisen, dürften auch eine praktische Bedeutung haben. Die Entfernung des von der Bleiche im Papierstoff zurückgebliebenen Chlors geschieht bekanntlich durch Antichlor, wobei sich schwefelsaures Natron und Chlornatrium bilden. Die vollkommene Entfernung dieser Salze durch Auswaschen ist hiernach um so nöthiger, als durch ein Zurückbleiben derselben, zwar nicht in dem Maasse wie durch Chlor, doch immerhin eine gewisse Einwirkung auf die Qualität des Papiers bedingt werden kann. Auf demselben Grund, d. h. auf der Auseinandertreibung der Leinwandfaser durch sich bildende Krystalle, beruht nach einer Beobachtung von Schwarz auch das Mürbewerden der Wäsche, welche mit Soda gewaschen wird. Bei der Anwendung von Potasche zu demselben Zweck ist ein solches schnelles Mürbewerden der Wäsche nicht zu bemerken, indem die Potasche nicht wie die Soda das Bestreben hat, Krystalle zu bilden. Ein Versuch, die Tenacitätsverschiedenheit des mit Soda und Potasche behandelten Papiers zu bestimmen, hatte kein entscheidendes Resultat gegeben. Nach Doré's Angabe zeigte auch Leinwandwäsche, welche in noch feuchtem Zustand gefroren war, ein ähnliches Verhalten wie die mit Zuckerlösung in Berührung gebrachte Leinwand.

Barth<sup>1)</sup> (in Mainz) giebt eine ausführliche Beschreibung der Steinpappefabrikation.

W. Weatherly<sup>2)</sup> construirte eine Maschine zum Leimen

1) Barth, Gewerbebl. für Hessen 1866 No. 1 p. 4.

2) W. Weatherly, Technologiste 1866 Janvier p. 199; Dingl. Journ. CLXXX p. 114; Polyt. Centralbl. 1866 p. 114.

des Papiere, welche den Zweck hat, das Papier einseitig zu leimen, ehe es in den gewöhnlichen Leimtrog eingetaucht wird, und dabei die Spannung desselben aufzuheben und Verschiebungen zu verhindern.

### *Literatur.*

- 1) Bourdillat, Die Entfärbung und das Bleichen der Hader.  
Nach dem Französischen von N. Graeger. Weimar 1866.  
B. F. Voigt.

Das Buch ist hervorstechend den Bedürfnissen der Praktiker angepasst und zeichnet sich durch prägnante Schreibweise und durch Vollständigkeit aus.

- 2) K. Karmarsch, Handbuch der mechan. Technologie. 8. Aufl.  
Hannover 1867 (1866).

Im zweiten Bande (p. 1427—1536) seines Handbuches giebt der Verf. eine eingehende Schilderung der Fabrikation des Papiere, der Pappe, der Buntpapier- und Tapetenfabrikation.



## VII. Gruppe.

### Gerberei, Leimfabrikation,

*Kautschuk- und Guttaperchaverarbeitung, Firniss und Kitt,  
Holzconservation.*

#### Gerberei.

Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbematerialien hat das Jahr 1866 verschiedene Beiträge gebracht. R. Wagner<sup>1)</sup> benutzt hierzu die Eigenschaft der Alkaloide, mit der Gerbsäure schwerlösliche Verbindungen zu bilden, eine Eigenschaft, die schon von O. Henry zur Alkalimetrie in Vorschlag gebracht worden war. Sie lässt sich mit Erfolg zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterien anwenden, wobei freilich nicht zu übersehen ist, dass der Niederschlag in Wasser nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist, daher die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt sein darf. Die Alkaloide fällen ferner neben der Gerbsäure auch einige als Säuren sich verhaltende Farbstoffe (namentlich gelbe Pigmente, die Ruberythrinsäure der Krappwurzel dagegen wird durch Alkaloide nicht gefällt), so dass bei der Werthbestimmung solcher Gerbmaterien, welche, wie z. B. das Fisetholz und das Gelbholz, neben der Gerbsäure noch gelbe Pigmente enthalten, die Resultate etwas zu hoch ausfallen. Bei den Gerberinden, dem Sumach und ähnlichen Materialien aber sind die erhaltenen Zahlen zufriedenstellend. Bei seinen Versuchen wählte der Verf. als Alkaloid aus naheliegenden Gründen das Cinchonin; da die Base jedoch nicht verloren geht, so könnten ebenso gut auch Chinin, Morphin, Strychnin etc. Anwendung finden. Das durch

1) R. Wagner, Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 1; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 649; Journ. für prakt. Chemie XCIX p. 294; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 593; Bullet. de la société chim. 1866 Dec. p. 461; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 227; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 63.

Umkrystallisiren gereinigte neutrale schwefelsaure Cinchonin, wie es die Chininfabriken liefern, ist von constanter Zusammensetzung; eine Beimengung von Cinchonidin ist in Folge der Isomerie beider Basen unschädlich.

Es wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Gerbsäuren des Sumachs und ähnlicher Gerbematerialien sich analog der Gerbsäure der Eichenrinde verhalten und mit dem Cinchonin zu Verbindungen zusammentreten, analog der oben erwähnten Verbindung  $2 (C_{14}H_{16}O_8) + (C_{20}H_{24}N_2O)$ . Zuerst hatte der Verf. die Absicht, die Gerbsäure aus der Abkochung des Gerbematerials durch überschüssiges Cinchonin zu fällen und den Ueberschuss des Cinchonins im Filtrat auf jodometrischem Wege nach der von ihm im Jahre 1861<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Probe zu bestimmen. Schwierigkeiten in der Ausführung und Mangel an Uebereinstimmung in den Resultaten veranlassten ihn jedoch, vorläufig von weiteren Versuchen in der angegebenen Richtung abzusehen. Ein anderer Weg, der mit Erfolg betreten wurde und welcher die Gerbstoffbestimmung in gewisser Hinsicht zu einer colorimetrischen machte, war der, dass mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin die Gerbsäure ausgefällt und als Indicator für die Beendigung der Probe zur Cinchoninlösung eine höchst geringe Menge von essigsäurem Rosanilin gesetzt wurde. Die neutralen Rosanilinsalze werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt und, wäre das Rosanilin nicht ein Collectivname für ein Gemenge von homologen Phenyl- und Tolylderbindungen, sondern eine chemische Verbindung mit constantem Atomgewichte, so würde man sicher auch das Rosanilin oder eine ähnliche von dem Anilin derivirende Base zur Gerbstoffbestimmung verwenden können. In Combination mit Cinchoninlösung ist dagegen das Anilinroth ein vortreffliches Mittel, die Gerbsäure zu fällen, da die Beendigung der Probe durch die röthliche Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit angezeigt wird.

Die zu den Gerbstoffbestimmungen dienende Cinchoninlösung wird auf die Weise erhalten, dass man

4,523 Grm. neutrales schwefelsaures Cinchonin in Wasser bis zu 1 Liter löst und die Lösung mit essigsäurem Rosanilin (0,08 bis 0,10 Grm.) roth färbt. 1 Kubikcent. der Lösung entspricht 0,01 Grm. Gerbsäure oder, wenn man 1 Grm. Gerbematerial anwendet, 1 Proc. Es ist vorthellhaft, die Lösung mit etwa 0,5 Grm. Schwefelsäure anzusäuern, da hierdurch die Unlöslichkeit des Niederschlags erhöht und dessen Absitzen befördert wird. Bei allen unten angeführten Gerbstoffbestimmungen wurden 10 Grm. der gerbstoff-

1) Jahresbericht 1861 p. 287.



haltigen Substanz durch Auskochen mit destillirtem Wasser und die Abkochungen nach dem Filtriren auf 500 Kubikcent. gelassen. Von 50 Kubikcent. davon (1 Grm. Gerbmateriale entsprechend) wird mit der Cinchoninlösung gefällt, bis die über dem flockigen Niederschläge stehende Flüssigkeit nicht mehr trüb war, sondern eine röthliche Färbung die Ausfällung der Gerbsäure anzeigte. Bei dieser Uebung ist es übrigens leicht, sofort aus der Beschaffenheit des Niederschläges und der Leichtigkeit, mit welcher er aus der Flüssigkeit absetzt, Schlüsse auf das Stadium der Probe zu ziehen, da der Niederschlag um so eher sich zusammenballt und die darüber stehende Flüssigkeit um so klarer erscheint, je näher der Punkt kommt, welchem alle Gerbsäure gefällt ist. Bei vergleichenden Proben verschiedener Sorten eines und desselben Gerbmateriale ist es oft genügend, ohne Bürette, sondern nur mit der Pipette gearbeitet wird um 50 Kubikcent. der Abkochung mit z. B. 15 Kubikcent. der Cinchoninlösung und 50 Kubikcent. derselben Abkochung mit 10 Kubikcent. der Cinchoninlösung versetzt. Sollten 15 Kubikcent. Cinchonin zu viel und 10 Kubikcent. zu wenig sein, so lässt sich durch Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten (wo in dem gegebenen Falle auf 1 Grm. Gerbmateriale 12,5 Kubikcent. Cinchoninlösung konstatirt wird) wodurch man z. B. erfahren würde, ob der Gerbstoffgehalt mehr als 12,5 Proc. oder weniger, in jedem Falle aber mehr als 10 Proc. und weniger als 15 Proc. beträgt. Weitere Nutzenanwendungen dieser Methode ergeben sich von selbst.

Nach vorstehender Methode untersucht, ergaben die Materialien folgende Gerbstoffgehalte:

Eichenspiegelborke . . . . .	10,80 Proc.
Gewöhnliche Eichenrinde . . . . .	6,25 "
Fichtenrinde . . . . .	7,33 "
Buchenrinde . . . . .	2,00 "
Sumach (I. Sorte) . . . . .	16,50 "
" (II. " ) . . . . .	13,00 "
Valonia (I. " ) . . . . .	26,75 "
" (II. " ) . . . . .	19,00 "
Dividivi . . . . .	19,00 "
Bahlah . . . . .	14,50 "
Entölte Weinkerne . . . . .	6,50 "
Hopfen (Ernte 1865) . . . . .	4,25 "

Die Niederschläge, aus gerbsaurem Cinchonin (nebst etwas saurem Rosanilin) bestehend, werden gesammelt und von Zeit zu Zeit verarbeitet, indem man dieselben mit überschüssigem Bleizuckerwasser kocht, bis die röthliche Farbe der Niederschläge in eine blassgelbe übergegangen und alles Cinchonin in Lösung getreten ist. Aus dieser noch siedendheiss filtrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des

durch überschüssige Schwefelsäure abgeschieden und die vom Bleisulfat getrennte röthlich gefärbte Cinchoninlösung durch Eindampfen (erforderlichen Falles unter Zusatz von Schwefelsäure) etc. etc. in neutrales schwefelsaures Cinchonin übergeführt. Da Cinchonin durch verdünntes Chamäleon nicht angegriffen, die Gerbsäure durch letztere aber sofort zerstört wird, so kann die Regenerirung der Niederschläge auch durch übermangansaures Kali geschehen.

Franz Schulze<sup>1)</sup> (in Rostock) wendet zur Gerbsäurebestimmung (wie seiner Zeit G. Müller<sup>2)</sup>) eine titrirte Leimlösung an, die aber, sowie der Gerbsäureauszug, mit Salmiak gesättigt ist. Dadurch wird erreicht, dass auch bei grosser Verdünnung ein Niederschlag entsteht, ferner, dass der Niederschlag Neigung zeigt, zusammenzuballen und schnell klar zu sedimentiren, letzteres namentlich, wenn beim allmäligen Zusatz der Leimlösung zu dem Gerbsäureauszuge der Sättigungspunkt eingetreten ist. Man überzeugt sich hiervon leicht bei dem Versuche zur Herstellung der titrirten Leimlösung. Dieser Versuch wird in der Art ausgeführt, dass man 10 Grm. einer Galläpfelgerbsäure (bei 105° C. getrocknet) in concentrirter Salmiaklösung löst und das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz reiner wässriger Salmiaklösung auf 1 Liter bringt; ebenso werden 10 Grm. eines zu fernerer Versuchen in hinreichendem Vorrathe disponiblen weissen Leims (derselbe gleichfalls bei 105° C. getrocknet) in concentrirter Salmiaklösung gelöst und durch Zusatz reiner wässriger Salmiaklösung ebenfalls auf 1 Liter gebracht. Von der Gerbsäurelösung bringt man 10 Kubikcent. in ein kleines Becherglas, schüttet dazu etwa einen Theelöffel voll feinen Sandes (am besten empfiehlt sich der Braunkohlensand, nachdem er durch Abschlämmen der staubigen Beimischungen sowie durch Auskochen mit Salzsäure und nachheriges Glühen gehörig gereinigt ist) oder Glaspulver, und lässt nun aus der Burette die normirte Leimlösung unter Umrühren hinzufließen, bis die Vermehrung des Gerbsäure-Leim-Niederschlags nicht mehr deutlich hervortritt; nun geschieht das Nachfliessenlassen der Leimlösung nur noch in getheilten und kleinen Portionen, indem man jedesmal darauf achtet, wie der Inhalt des Becherglases bei ruhigem Stehen, nachdem er kurz vorher stark umgerührt war, sich macht; so lange noch keine genügende Menge Leimlösung hineingekommen ist, senkt sich der Niederschlag nur langsam, so dass nach mehr als einer Minute noch keine klare Flüssigkeit obenaufsteht, und in dieser tritt beim Ein-

1) Fr. Schulze, Landwirthschaftl. Annalen des mecklenburg. patriot. Vereins 1866 No. 36; Dingl. Journ. CLXXXII p. 182; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 425; Bullet. de la société chim. 1866 Dec. p. 465.

2) Jahresbericht 1858 p. 510; 1859 p. 573; 1861 p. 626.



tröpfeln von Leimlösung noch deutliche Fällung ein; je näher man dem Sättigungspunkte kommt, um so beschleunigter zeigt sich beim ruhigen Stehen des Gemisches die Sedimentirung, bis letztere schon innerhalb weniger als einer halben Minute erfolgt, so dass nach diesem kurzen Zeitraume der zähflockig gewordene Niederschlag zu Boden gesunken ist und die Flüssigkeit ein vollkommen klares Ansehen zeigt. Dies ist der richtige Zeitpunkt, in welchem man die Fällung abbeendigt anzusehen und die verbrauchte Menge der Leimlösung abzulesen hat. Fügt man alsdann noch mehr Leimlösung zu dem Gemisch, so ändert dies nichts in der Schnelligkeit der Sedimentirung und in der Dichtigkeit, resp. Zähigkeit des Sedimentes, wol aber in der Klarheit der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Es scheint die geringe Menge der gelöst bleibenden normalen Gerbsäure-Leim-Verbindung noch mehr Leim aufzunehmen und damit einen feinflockigen, zum Sedimentiren nicht geneigten Niederschlag zu bilden. Der feine Sand oder das Glaspulver tragen wesentlich zur Steigerung des Sedimentireffektes bei. Der Leim, welcher des Verf.'s Versuchen diente, war zufällig von solcher Beschaffenheit, dass auf 10 Kubikcent. der Gerbsäurelösung fast genau das gleiche Volumen der Leimlösung gehörte, während von einer früher verwendeten Sorte 12,5 Kubikcent. nöthig waren. — Ganz ähnlich den beschriebenen sind die normirenden Erscheinungen, welche man beobachtet, wenn man statt der salmiakhaltigen Lösung reiner Gerbsäure den mit Salmiak gesättigten Wasserauszug einer gerbsäurehaltigen Rinde mit der titrirten Leimlösung versetzt; jeder verbrauchte Kubikcentimeter der Leimlösung entspricht hier gleichfalls 10 Milligrammen Gerbsäure. Zur Bereitung des Wasserauszeuges ist zunächst die gehörige Zerkleinerung der betreffenden Rinde erforderlich. Hierzu bediente sich der Verf. eines sogenannten Huferspels, auf welchem die zu einem Versuche nöthige Rinde leicht gerieben werden kann. 2 Grm. des Rindenpulvers werden mit etwa 20 Kubikcent. Wasser 10 Minuten lang gekocht, auf ein kleines Filter gebracht und hier mit soviel kochendem Wasser nachgewaschen, dass die Gesammtmenge des Filtrats gegen 50 Kubikcent. beträgt. Mit dieser Flüssigkeit wird, nachdem sie kalt die zur Sättigung nöthige Menge von Salmiak aufgenommen hat, in der oben beschriebenen Weise verfahren. Würden z. B. 12 Kubikcent. der titrirten Leimlösung verbraucht, so entspräche dies 120 Milligrammen Gerbstoff oder für 1 Grm. Rinde 60 Milligramm, d. i. 6 Proc. Verf. bemerkt noch, dass von verschiedenen Salzen, welche er in ihrer Anwendbarkeit für dieses Verfahren geprüft hat, der Salmiak sich am besten bewährt hat. Viele Salze sind schon darum ausgeschlossen, weil sie theils direct chemisch auf die Gerbsäure oder den Leim einwirken, theils diese Stoffe unlöslich machen; so wird z. B. Leim aus

seiner wässerigen Lösung durch Sättigung der letzteren mit schwefelsaurem Natron herausgefällt, während dieses Salz auf Gerbsäure nicht so wirkt; letztere dagegen wird durch essigsaures Natron gefällt. Andere Salze, z. B. Borax, verhindern ganz die Bildung eines Gerbsäure-Leim-Niederschlags. Salpetersaures Natron, welchem in keiner dieser Beziehungen Bedenken entgegenstehen, giebt keine für eine genaue Beobachtung sich so gut markirende Sedimentirerscheinungen wie der Salmiak.

Fr. Schulze<sup>1)</sup> untersuchte sieben in Mecklenburg producirt Gerberlohen. Die Resultate der Untersuchung der Lohproben finden sich in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

I.	II.	III.	IV.
Bezeichnung der Lohe.	Gesamt- menge gelöster Substanz in dem heissberei- teten Wasser- auszuge aus 100 Th. Lohe.	Gerbstoffmenge in 100 Gewichtstheilen Lohe.	Die Gewichtsmenge Sauerstoff, welche zur vollständigen Oxyda- tion der in dem Wasser- auszuge von 1 Th. Lohe enthaltenen organi- schen Substanz erforder- lich ist.
1) Fichtenlohe von 50 bis 70 Jahre alten Bäumen aus dem Revier Zölkow.	16,0	5,0	0,198
2) Gemahlene Eichen- lohe von Bernin	16,0	7,3	0,198
3) Gehackte Eichen- lohe von 24—30 J. alten Bäumen.	16,1	8,1	0,207
4) Desgl. von 40—80 Jahre alten Bäumen von Lehnvitz.	14,0	6,4	0,156
5) Desgl. von alten Eichen von Zackow.	15,0	9,0	0,205
6) Desgl. von 120 bis bis 180 Jahre alten Bäumen von Stern- berg.	11,0	7,2	0,165
7) Desgl. von 24 bis 28 Jahre alten Bäu- men von Bultebuck.	23,0	12,3	0,293

Die Hauptfrage, den Gehalt an Gerbstoff betreffend, wird durch die III. Colonne beantwortet. Sie zeigt die sehr bedeutenden Schwankungen von 5 bis 12,3 Proc. Gerbstoff. 5 Proc. haben sich

1) Fr. Schulze, Dingl. Journ. CLXXXII p. 158.



in der Fichtenlohe ergeben, während in den Eichenlöhen der Gehalt von 6,4 bis 12,3, also fast auf das Doppelte schwankt, und somit die Mahnung der Praktiker „sich durch chemische Voruntersuchung gegen Verluste zu sichern,“ dringend begründet. Sucht man die Frage zu beantworten, inwiefern das Alter der Bäume Einfluss auf den Gerbwert der Lohe habe, so muss man gestehen, dass von den vorliegenden Proben zwar die jüngste Rinde (ad 7, 24—28 Jahre alt) mit 12,3 Proc. sich am Gerbstoffe reichsten ergeben hat, auch die etwa gleich alte (24—30 Jahre) Rinde ad 3 mit 8,1 Proc. zu den reicheren gehört, aber andererseits von der alten Rinde ad 5 mit 9 Proc. übertroffen worden ist, sowie die 120—180 Jahre alte ad 4 reicher als die 40 bis 80 Jahre alte ad 4 ist. Das Alter der Bäume liefert also keinen bestimmten Anhalt bei Beurtheilung des Gerbwertes; sein Einfluss kann vielmehr durch andere Verhältnisse übertroffen werden, von denen die entscheidenden mathematisch die Boden- und sonstigen Verhältnisse der verschiedenen Standorte sind. Diess näher zu beurtheilen, gestatten jedoch die vorliegenden Notizen nicht. Es würde der Sache sehr nützen, wenn auch von anderen Seiten Material zu umfangreicheren Untersuchungen gegeben würde. Dagegen scheint nach den vorliegenden Untersuchungen das Alter der Bäume bestimmend für die Gesamtmenge löslicher Substanz, die in der II. Colonne der Tabelle notirt ist; sie nimmt stetig ab von 23 Proc. bei der jüngsten ad 7 bis 11 Proc. bei der ältesten ad 6, und scheint nur die alte ad 5 mit 16 Proc. hier eine Ausnahmestellung zu gewinnen. Da jedoch aus den Untersuchungen hervorgeht, dass diese Gesamtmengen löslicher Substanz unabhängig sind von dem Gehalte an Gerbstoff, auf den es hier doch wesentlich ankommt, so dürfte dieser Gesichtspunkt in praktischer Beziehung nicht von Bedeutung sein. Die von den Praktikern ausgesprochene Vermuthung, dass die feinere Zerkleinerung durch Mahlen eine leichtere Ausziehung des Gerbstoffes ermögliche als die gröbere Zerkleinerung durch Hacken, scheint durch obige Zahlen nicht bestätigt zu werden, denn ad 2 und 3 sind gleichmässig 16 Proc. extrahirt worden.

R. Pribram<sup>1)</sup> empfiehlt nachstehende Methode der Gerbsäurebestimmung: 1 Grm. der zu untersuchenden Pflanzentheile wird durch Digestion mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt und mit einer Lösung von 1 Grm. Bleizucker in 50 Grm. Wasser versetzt. Den schmutzig graugelben Niederschlag sammelt man, nachdem er sich abgesetzt hat, auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn gut aus und

1) R. Pribram, Wittstein's Vierteljahrsschrift 1866 4. Heft p. 269; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 505.

legt ihn zum Trocknen zuerst auf Fliesspapier. Wenn er in den dünnsten Lagen anfängt trocken zu werden, muss man das Filter zu einem Halbkreis zusammenlegen und die offenen Ränder umbiegen, weil das gerbsaure Bleioxyd beim Trocknen zu harzig spröden Massen zusammenschrumpft, die sich dann theilweise vom Papier ablösen, zahlreiche Risse bekommen und dabei feine Splitterchen in die Luft entsenden. Der lufttrockne Niederschlag wird noch eine Stunde auf  $120-130^{\circ}$  erhitzt, dann gewogen und zur Ermittlung des Bleigehaltes in einem Porcellantiegel so lange mässig geglüht, bis keine Kohle mehr zu bemerken ist, hierauf mit Salpetersäure befeuchtet, wieder eingetrocknet, von Neuem geglüht und gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Menge der Gerbsäure. Der Niederschlag im Extract der Galläpfel und der Eichenrinde hatte die Zusammensetzung  $5 \text{ Pb O} + \text{C}_{54} \text{ H}_{19} \text{ O}_{31}$ , der im Extract von Knoppeln die Zusammensetzung  $6 \text{ Pb O} + \text{C}_{54} \text{ H}_{19} \text{ O}_{31}$ , vorausgesetzt, dass die Gerbsäure in den drei verschiedenen Gerbstoffen dieselbe Zusammensetzung hat. Zur approximativen Bestimmung empfiehlt der Verf. bei den Proben unter ganz gleichen Umständen den Niederschlag in einem graduirten Gefäss sich lange Zeit absetzen zu lassen und dann aus dem Volumen desselben auf die Menge der Gerbsäure zu schliessen.

J. Löwe<sup>1)</sup> hat gefunden, dass beim Extrahiren der Gerbmaterialien auf die gewöhnliche Weise neben der Gerbsäure auch Pektinkörper sich lösen, in dessen Folge mehrere der zur Gerbstoffbestimmung vorgeschlagenen Methoden ungenau seien. Er erschöpft, um diesen Uebelstand zu beseitigen, die Rinde mit siedendem Wasser, dampft die Filtrate unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure bis zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Weingeist, entfernt den Weingeist im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit destillirtem Wasser auf und bestimmt dann in dieser Flüssigkeit die Gerbsäure. In der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Rinde fand der Verf. nie mehr als 4—5 Proc. Gerbstoff.

Th. Koller<sup>2)</sup> bespricht die von Gerland<sup>3)</sup> in Vorschlag gebrachte Methode der Gerbstoffbestimmung (mittelt Brechweinstein und Salniak) und kommt (wie schon Hallwachs<sup>4)</sup>) zu der Ansicht, dass eine genaue Bestimmung der Gerbsäure dadurch nicht zu erreichen sei.

Fr. Knapp<sup>5)</sup> hat seine im Jahre 1857<sup>6)</sup> begonnenen chemisch-

1) J. Löwe, Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 366—369.

2) Th. Koller, Neues Jahrbuch für Pharm. XXV p. 206; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 235.

3) Jahresbericht 1863 p. 644; 1864 p. 598.

4) Jahresbericht 1865 p. 680.

5) Fr. Knapp, Dingl. Journ. CLXXXI p. 311.

6) Jahresbericht 1858 p. 521.



technologischen Arbeiten über Gerberei und Leder fortgesetzt und die Weiss- oder Alaungerberei speciell zum Gegenstand seines Studiums gemacht. Zunächst betreffen seine Untersuchungen die Herstellung der Glacéhandschuhleder aus Fellen von Lämmern und jungen Ziegen, sowie des Leders zu Galanterieschuhwaaren aus dem Felle junger Kälber. Letzteres Leder heisst Kalbkid. Zum Garmachen beider bedient man sich der sogenannten Nahrung (eines Gemisches von Alaun, Kochsalz, Eigelb und Weizenmehl), die ersteren in Wasser gelöst, die letzteren in der Lösung zerrührt. Von dem Produkt dieser Gerberei verlangt man, dass es eine gehörige Weichheit und Dehnbarkeit oder Geschmeidigkeit besitzt und, was damit nahe zusammenhängt, locker ist ohne lose zu sein, endlich, dass es sich gut färben lässt. Die Geschmeidigkeit muss bei Glacéhandschuhleder denjenigen Grad erreichen, den der Gerber „Zug“ nennt, d. h. das Leder muss jeder starken Dehnung nachgeben, ohne zu zerreißen; es muss sich in die Länge ziehen lassen, wobei es in der Breite schwindet; es muss sich ebenso in die Breite ziehen lassen, wobei es in der Länge schwindet, und in beiden Fällen nach dem Aufhören des Ziehens die Dehnung beibehalten, ohne von selbst in die anfängliche Form zurückzugehen; es muss mithin möglichst grosse Dehnbarkeit, aber so wenig wie möglich Elasticität, besitzen. Nur ein guter Zug des Leders giebt dem Handschuh die Eigenschaft, sich nach der Hand zu modelliren, ohne Falten zu werfen, ohne eine empfindliche Spannung zu erzeugen, und ohne zu zerreißen. Eigentlicher Zug im vollen Sinne des Wortes wird bei Kalbkid sehr verfehlt sein, der Fuss würde Leder von diesem Grad der Dehnbarkeit unter seinem Druck alsbald ausweiten und damit Sitz und Halt in der Fussbekleidung verlieren. Kalbkid werden daher nur auf einen sehr mässigen Grad der Dehnbarkeit gearbeitet. Wie jeder Praktiker weiss, erhält das Leder Zug und Dehnbarkeit nicht eigentlich durch die Art des Garmachens; diese Eigenschaften hängen vielmehr von Gattung und Alter des Thieres, wesentlich aber auch von der Vorbereitung des Felles ab, welche es zur Blösse umgestaltet, d. h. von der Behandlung im Kalkücher. Der Kalkücher dient zunächst zur Lockerung der Epidermis und damit der Haare, um diese mit der Klinge auf dem Schabebaum abtossen zu können; aber er giebt der Blösse auch um so mehr Dehnbarkeit und Zug, je länger die Behandlung darin fortgesetzt wird. Bei dem äussersten Gegensatz des Glacéhandschuhleders, dem Sohlleder, kommt Alles auf starre Festigkeit an, die jede Dehnbarkeit ausschliesst; solche Leder werden daher auch nie mittelst des Kalküchers enthaart. Flüssigkeiten von alkalischer, namentlich aber von saurer Reaktion versetzen das Bindegewebe der Haut in den Zustand der „Schwellung“, d. h. sie machen die einzelnen Faser-

elemente der Haut aufquellen; diese legen sich dann dicht aneinander, und machen die Haut speckschwarzenartig durchscheinend, ungeschmeidig und elastisch; sie nimmt dabei an Dicke beträchtlich zu, während sie in Länge und Breite eben so sehr schwindet. Einem merkwürdigen Gesetz zufolge geht nun jederzeit der Zustand der Blösse — sei er Schwellung, Weichheit oder Zug — nach dem Garmachen auf das Leder über. Bei der in Rede stehenden Art der Weissgerberei geht die Haut aus dem durch Aetzkalk und Ammoniak stark alkalischen Bad, also in einem gewissen Grad von Schwellung hervor, sie ist, wie man sagt „prall“. Es ist daher nothwendig, sie vor dem Garmachen aus diesem prallen in den geschmeidigen Zustand zurückzuführen, was theils durch wiederholtes Auswässern und Ausstreichen mit der Klinge, theils auf chemischem Wege durch Kleienbeize oder durch Bäder von Hundekoth oder Vogelexcrementen geschieht. Wenn oben gesagt wurde, dass die Geschmeidigkeit und der Zug der Haut nicht eigentlich durch die Art des Garmachens gegeben werde, so soll damit nicht gesagt sein, dass die richtige weiche oder zügige Beschaffenheit der Haut nicht durch Fehler beim Garmachen wieder gestört oder vermindert werden könne. Die Behandlung beim Garmachen kann der Haut den Zug nehmen der ihr innewohnt, aber im umgekehrten Fall ihr keinen geben. Nur so weit der Zug von der Weichheit und Lockerheit des Gewebes abhängt, hat das Garmachen Einfluss. Denn das Aufgehen des Leders, die Beschaffenheit des Narbens, sein Verhalten beim Färben und seine übrige Beschaffenheit sind Funktionen des Garmachens.

Es ist nicht leicht, fährt der Verf. fort, sich eine klare Vorstellung von der Art zu machen wie die vier Bestandtheile der „Nahrung“, Alaun, Salz, Eigelb, Mehl wirken, welche Rolle den einzelnen zukommt. Der Alaun ist für die Gare, antwortet der Praktiker, das Eigelb für die Weichheit, mittelbar für den Zug, das Mehl für das Aufgehen des Leders. Nachstehende Beobachtungen sind in der Absicht angestellt, genaueren Aufschluss über die Bedeutung der Stoffe in dieser Richtung zu erhalten.

a) *Alaun und Salz.* Die Anwendung des Alauns für sich ist in dieser Gerberei geradezu ungebräuchlich, auch kann man sich leicht durch Erfahrung (selbst im Kleinen) überzeugen, dass ein Gemenge von Alaun mit Salz ungleich besser gart und ein weicherer, schöneres Produkt giebt. Wie zahlreiche Versuche dem Verf.<sup>1)</sup> zeigten, hat der Kochsalzzusatz nicht den Zweck Chloraluminium zu bilden, sondern derselbe dient offenbar dazu, die Wirkung des Alauns auf endos-

1) Dieser Jahresbericht p. 257.



motischem Wege<sup>1)</sup> zu befördern. Beim Eintragen der Blösse ist diese durch und durch mit Wasser getränkt; dieses Wasser muss von der Alaunlösung verdrängt und die Alaunlösung, die ihren Alaun abgegeben hat, so lange durch frische in den Poren der Haut ersetzt werden, als diese noch etwas aufnimmt. Der Austausch des Wassers gegen die umgebende Gerbflüssigkeit geht auf endosmotischem Wege vor sich und zwar um so besser, je mehr die Flüssigkeiten, die sich austauschen sollen, chemisch und physikalisch differentiirt sind. In dieser Richtung wirkt nun das Kochsalz energischer als irgend eine andere Substanz; das Kochsalz ist das endosmotische Vehikel, welches den Alaun zu den Fasern des Hautgewebes hinüberführt, bis dieses damit gesättigt ist. Daher auch der Ueberschuss an Kochsalz in den meisten Vorschriften (vergl. Seite 256).

b) *Das Eigelb.* Die Praktiker rechnen auf ein Fell Glacéhandschuhleder im Durchschnitt ein Eigelb. Zwei Eigelb, ein ausgesucht grosses und ein ausgesucht kleines, wogen zusammen 29,3 Grm., als mittleres Gewicht des Eigelbs kann man daher 14,5 Grm. annehmen. Darin sind enthalten in runden Zahlen:

Eiweiss . .	3,0 Grm.
Gelbes Eieröl .	4,5 "
Wasser . .	7,0 "
	14,5 Grm.

Der Werth des Eigelbes ist ein dreifacher: er beruht zum Theil in dem Gehalt an Eiweiss, zum Theil, aber viel wesentlicher, in dem Gehalt an Eieröl und zugleich darin, dass sich dieses im Eigelb im Zustande einer natürlichen Emulsion befindet. Eine Lösung von Eiweiss wird von Alaun niedergeschlagen und giebt einen voluminösen, weichen Niederschlag, welchen die reingemachte Haut, wenn man sie damit knetet, begierig aufnimmt und bindet. Weiter unten wird davon ausführlicher die Rede sein. Nicht weniger gross ist die Fähigkeit der Haut, Fett aufzunehmen und zu binden. Ein Stück Blösse, in weingeistige Auflösungen von Stearin- oder Oelsäure (der Stearinfabriken) oder in ätherische Lösungen gewöhnlicher natürlicher Neutralfette einige Stunden eingetaucht, giebt ihr Wasser an das eine oder andere Vehikel ab und schlägt einen Theil des Fettes auf sich nieder. Nach dem Trocknen zeigt sie durch und durch eine schöne gleichmässige Gare, wenn auch nicht alle Eigenschaften eines zu Glacéhandschuhen oder als Kalbkid brauchbaren Leders. Ebenso gern als die Lösung werden die Fette direct und unauflöst von der Haut aufgenommen, nur müssen sie in diesem Fall in der wässrigen Flüssigkeit zum Garmachen möglichst fein zertheilt, d. h. für den in Rede

1) Jahresbericht 1858 p. 528.

stehenden Zweig der Weissgerberei im Zustand einer Emulsion sein. Zahlreichen Versuchen zufolge kommt dem Eieröl kein bestimmter Vorzug vor den übrigen Fetten, namentlich vor den übrigen Oelen zu. Sobald sie nur vor dem Zusatz zur alaubhaltigen Brühe auf eine passende Weise in Emulsion verwandelt sind, so dass sie sich in der wässerigen Flüssigkeit gehörig vertheilen, werden sie gleich gut und gleich vollständig von der Haut aufgenommen. Eine erhebliche Verschiedenheit in der Beschaffenheit des Leders — die übrigen Bedingungen als gleich vorausgesetzt — konnte nicht wahrgenommen werden. Rübol, Mandelöl, Baumöl, Oelsäure, Thran, Schweineschmalz gaben das gleiche Resultat. In allen diesen Proben hatte man eine dem Gehalt des Eigelbs entsprechende Menge Fett angewendet; nach dem Trocknen und Aushängen an der Luft verschwand der spezifische Geruch der Fette nach einiger Zeit vollkommen, und der Verf. zweifelt nicht, dass ein mit Thran gar gemachter Handschuh in den Salons der feineren Gesellschaft ebenso zulässig ist als mit Eieröl gar gemachte Waare. Das Eigelb ist zwar ein treffliches und bequemes Material zum Garmachen der Felle, aber es ist keineswegs unersetzlich, und seine Anwendung hat eine entschieden unwirtschaftliche Seite, insofern es einen hohen Werth als Nahrungsmittel besitzt und dem Fabrikanten das leicht zersetzbare und schwerer verwertbare Weisse des Eies in der Hand bleibt. Man hat daher schon seit lange auf Ersatzmittel des Eigelbes in der Weissgerberei gedacht, aber die Erfahrungen waren im Ganzen nicht günstig, aus Gründen, welche sehr für die oben dargelegte Ansicht sprechen. Nur ein einziges Mittel hat sich vollkommen gut bewährt und in der Praxis bleibend Eingang gefunden — so in Paris, wenn wir anders richtig belehrt sind — nämlich das Gehirn von Kälbern und ähnlichen Schlachtthieren. Aber das Gehirn verhält sich ebenfalls wie eine natürliche Emulsion aus Eiweiss und Fett, es ist ebenso zertheilbar in wässerigen Flüssigkeiten. Baumöl dagegen und ähnliche Ersatzmittel wollten niemals recht anschlagen, weil der Gerber es nicht so gut verstand wie der Apotheker, sie vorher in eine Emulsion zu verwandeln, oder weil er gar das Oel ohne weiteres in die Gerbebrühe goss. Es gelang ihm mit anderen Worten nicht, das Oel durch Emulsiren und Zertheilen an die histologischen Elemente seiner Blösse heranzubringen, also die Grundbedingung jeder Bindung zu erfüllen.

Wie man weiss, unterliegt das von der Haut aufgenommene Fett bei dem Aushängen einer chemischen Umsetzung durch den atmosphärischen Sauerstoff; es sind endgültig nicht sowol die Fette als vielmehr die Umsetzungsprodukte derselben, die mit den Fasern der Haut verbunden bleiben. Ein ganz analoger Fall ist die Oelbeize der Türkisch-Roth-Färberei, wo diese Umsetzung des Baumöles genauer nach-



gewiesen ist; ebenso die Sämischerberei<sup>1)</sup>, wo sie sich durch Wärmeentwicklung, Farbenänderung u. s. f. deutlich zu erkennen giebt. In der Sämischerberei wird der Thran bekanntlich nicht als Emulsion angewendet, aber dieser Mangel durch einen sehr grossen Ueberschuss an Fett ersetzt, und dessen Zertheilung durch einen bedeutenden Aufwand von mechanischer Arbeit, durch das Walken, bewerkstelligt, welches man mit der chemischen Wirkung der Luft abwechseln lässt. Dabei steht fest, dass das Leder der Aufnahme von Fett vorzugsweise die Erhaltung der Beweglichkeit und Verschieblichkeit der Faser, also der Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit verdankt. Wenn auch der Grund dazu wesentlich in der Behandlung im Aescher liegt, so kann doch die Dehnbarkeit durch das Garmachen verdeckt werden. Die Fettgerbung hat zumeist die Bedeutung diese Eigenschaft im Leder wieder hervorzurufen und zu erhalten. Es ist hier der Ort zu erwähnen, dass nicht einmal Fette im engeren Sinn eine nothwendige Bedingung zur Erzeugung von den in Rede stehenden weissgaren Ledern zu sein scheinen. Versuche mit Paraffin z. B. gaben sehr gelungene Resultate. Es diente dabei das rohe, (Paraffinkrystalle enthaltende) Paraffinöl einer Petroleumfabrik, bis zur Auflösung der Krystalle erwärmt, dann mit Hilfe von etwas Stärkewurmi in Emulsion verwandelt und in diesem Zustande mit Alaun, Salz und Mehl vermischt. Proben von Fellen darin geknetet und dann getrocknet und gestollt zeigten gute Gare, schönen Narben und Zug. Eine Probe einer schwereren Kalbshaut, ebenso durchgeknetet, fiel hoch, schön aufgegangen aus und zeigte ausgezeichneten Schnitt bei vorzüglicher Gare. Da für die Anwendung des Paraffins das rohe Paraffinöl, beziehungsweise die abge-

1) Ein dritter hierher gehöriger Fall ist das „Schmieren“ der lohlgaren Häute. Es ist vollkommen irrig, diese Arbeit als eine blosser Appretur, als ein blosses Einfetten zu betrachten, in dem Sinne, wie man Maschinen schmirt; diese Arbeit ist vielmehr ein wahrer zweiter Gerbeprocess. Das warme Fett, womit man die lohlgaren Häute durch Bestreichen zu tränken pflegt (Talg, Thran, am besten Degras) wird während des Aushängens in der Luft und geheizten Räumen vollkommen von der Haut gebunden, es verschwindet für die Wahrnehmung vollständig. Nach dem Aushängen lässt sich aus der Haut kein Fett mehr durch Drücken auspressen, sie verhält sich nicht mehr wie ein blos mit Fett getränktes Gewebe, sie benetzt sich mit Wasser ebenso leicht und vollständig wie sämisches Leder, als ob gar kein Fett vorhanden wäre. Ein blos in der Lohbrühe oder Lohgrube, also ausschliesslich mit Lohe gar gemachtes Leder ist (Sohlleder natürlich abgerechnet) ein für Schuhmacher- und Sattlerzwecke ganz und gar unbrauchbares Halbfabrikat ohne Handelswerth. Alle lohlgaren Leder, von denen eine gewisse Geschmeidigkeit gefordert wird, müssen daher als von doppelter Gerbung, als zugleich loh- und fettgar definirt werden. Die Behandlung mit Fett ist so wenig eine blosser Appretur als die Behandlung mit Lohe eine blosser Vorbereitung, aber beide ergänzen sich einander, die Lohgerbung insofern sie die Haut offen und für das Fett zugänglich macht.

presste, braune, rohe Krystallmasse genügt, also die kostspielige Reinigung nicht nöthig erscheint und das Paraffin Eigenschaften, namentlich eine Glätte und Weichheit besitzt, die den Zwecken der Gerbung ungemein entgegenkommen, so wäre es von grossem Interesse, wenn ein Praktiker zur Verfolgung dieses Gegenstandes die Hand bieten wollte.<sup>1)</sup>

c) *Das Mehl.* Ungleich schwerer als die der übrigen Ingredienzien ist die Rolle des Mehls bei der Weissgerberei zu deuten. Als Ausgangspunkt näherer Orientirung diene zunächst die gewöhnliche Mischung, die „Nahrung“ der Praktiker. Man machte je eine Probe Fell, die erste vor dem Zusatz von Fett und Mehl, die zweite vor dem Zusatz des Mehls und die dritte aus der fertigen Mischung gar. Die erste Probe war mithin bloss aus Alaun und Salz, die zweite aus der Lösung beider Salze mit Fettemulsion, die dritte aus der vollen Nahrung gegerbt. Alle drei Proben erschienen durch und durch gar; die erste aber flach, schlecht aufgegangen und von äusserst ungenügendem Zug; der Narben matt ohne Glanz; die zweite wie die vorhergehende flach, aber mit ungleich besserem, wenn auch nicht genügendem Zug; die dritte allein besass die Eigenschaften eines guten, aufgegangenen und zügigen Leders. Man sieht also, wie jeder Praktiker weiss, dass das Mehl ebenso das „Aufgehen“ bedingt wie das Fett den „Zug“. Die Proben des Fells, welche ohne Mehl gar gemacht waren, besaßen eine geschlossene Fleischseite, die sich nicht mit dem Nagel aufrauben liess. Bei der mit Mehl gar gemachten Probe ist die Fleischseite leicht mit dem Nagel aufzurauben, wollig, zottig. Um zu sehen, wie sich die Bestandtheile des Mehls in dem Hautgewebe vertheilen, bietet die Reaktion der Jodlösung auf Stärke ein sehr bequemes Mittel. Ein Stück eines weissen Glacéhandschuhes des Handels, also eines wie gewöhnlich gar gemachten oder dollirten Lammfelles, gab nicht die geringste Bläuung mit Jodtinctur. Von dem Verf. selbst mit der mehlhaltigen Mischung gar gemachte Proben von Fell und Haut, getrocknet und gestollt, wurden mit einer geraden Schnittfläche in eine seichte Schicht mit Wasser verdünnter Jodtinctur getaucht. Der Schnitt färbte sich auf der Aasseite, aber nur zu einer seichten Tiefe und bis zu einer scharfen Grenzlinie violett; das Innere sowie der Narben blieben in allen Proben vollständig weiss. Das Leder war daher eigentlich frei von Stärke; nur die lose Fleischseite hatte etwas davon zurückgehalten; da eben diese beim Dolliren weggenommen wird, so war es natürlich, dass jener Glacéhandschuh frei von Stärke befunden wurde. Dieser Bestandtheil des Mehls geht demnach nicht

1) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 681.



in das Leder über<sup>1)</sup>. Als man in der gewöhnlichen garmachenden Mischung statt Weizenmehl Weizenstärke anwandte, erhielt man Lederproben, die sich nicht anders verhielten wie die mit blossen Alaun, Salz und Oelemulsion gegerbten. Wurde die Stärke für diesen Versuch mit einer Spur Anilinblau abgefärbt, so stellte sich die scharfe Abgrenzung der mit Stärke durchdrungenen Schichte unmittelbar und deutlich dem Auge dar. Mit gekochter Stärke, also Kleister, blieb sich das Resultat gleich; auch in dieser Form drang die Stärke nicht in's Innere vor, nur nahm neben der Fleischseite auch der Narben etwas weniger an. Wie sich von selbst versteht, ist in allen Fällen ein grosser Ueberschuss der garmachenden Mischung, also auch von Mehl und Stärke, angewendet. Eine garmachende Mischung, der man statt Mehl Kienruss oder Holzkohlenpulver zusetzte, gab Lederproben von völlig weissem Schnitt, grauem Narben und schwarzer Aasseite. Kein Zweifel also, die Stärke ist kein Bestandtheil der mit Mehl garmachten Leder. Was ist aber das Wirksame des Mehls? Und ist die Stärke blosser Ballast? Neben der Stärke sind die vorwiegenden Bestandtheile des Mehles die Proteinkörper: sehr wenig Eiweiss, viel Pflanzenfibrin und Pflanzenleim. Die beiden letzteren verhalten sich gegen Alaun wie das Eiweiss selbst, sie geben aufgequollene Thonerdeverbindungen. Aber diese werden sicher von dem Hauptgewebe absorbiert und gebunden. Um ihre Wirkung zu verstehen, muss man wissen, dass eine im praktischen Sinne gute Gerbung ein gewisses Gewichtsverhältniss zwischen der reinen Coriumfaser und den auf ihr befestigten Gerbemitteln voraussetzt. Ist die Menge derselben zu gering, so ist die Haut platt, leer und zu leicht; nur bei hinreichender Menge der aufgenommenen Stoffe ist das Leder von vollem Schnitt und aufgegangen. Auch die sättetste Gerbung mit blossen Alaun bringt bei weitem nicht Stoff genug auf die Faser, um das Leder gehörig aufgehen zu machen, noch weniger die kleine Menge Fett, welche die Faser bindet. Den eigentlichen Stoff, um die Gerbung voll zu machen, liefert das Mehl, und zwar in den Proteinkörpern und deren Verbindung mit der Thonerde. Man könnte hier den Einwand machen, dass diese Verbindungen, insofern sie schon fertig gebildet in der Flüssigkeit zum Garmachen vorhanden sind, sich auf der Haut nicht wohl befestigen. Kein Einwand könnte unbegründeter sein als dieser, denn unter allen Stoffen werden eben solche Niederschläge, sofern sie nur amorph, flockig, frisch gebildet und aufgequollen sind, von der Haut mit der grössten Energie aufgenommen. Es genügt, ein Stück

1) Schwarzmann in München (Eigenthümer einer ausgedehnten Kalbkidfabrik) ist auf die Idee gekommen, das Lederschabell vom Dollins angebrüht als Schweinefutter zu verwenden. Der gute Erfolg dieses Gedankens erklärt sich aus obigem Verhalten der Stärke zur Genüge.

Fell oder Haut einige Minuten in frischgefälltem Thonerdehydrat zu kneten, um ein weiches, sehr aufgeschlossenes Leder zu erhalten. Noch besser ist der Erfolg, wenn man die Probe erst in Alaunlösung etwas angerbt: sie wird dann zugänglicher und nimmt die Thonerde in Menge auf, ein Beweis, dass auch beim Garmachen der Felle für Glacéhandschuhe und bei Kalbkid der Alaun nur die Grundlage der Gare abgibt und das Gewebe für die Aufnahme der übrigen garmachenden Stoffe geschickt macht.

Wenn oben dargethan ist, dass die Stärke des Mehles nicht in den Bestand der garen Haut eingeht, so sind es also, nach der Analogie mit Thonerdegallerte, Thonerdeseife und Eisenoxydseife, höchst wahrscheinlich die Kleberbestandtheile und zwar als Thonerdeverbindungen und Niederschläge, welche von der Haut aufgenommen werden. Diese Voraussetzung hat der directe experimentelle Beweis durchaus bestätigt. Er ist auf zwei verschiedenen Wegen geführt worden. Man digerirte einige Loth weisses Weizenmehl in der Siedhitze mit vorher durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Reaktion auf Jod, also der Stärke. Die in Flocken zurückbleibenden Kleberstoffe wurden durch Filtriren und Auswaschen von Schwefelsäure und Stärkezucker befreit und so lange mit einer Lösung von Alaun und Kochsalz versetzt, bis die Flüssigkeit eben so stark nach Alaun schmeckte, als die gewöhnliche „Nahrung“ der Weissgerberei. In der so vorbereiteten garmachenden Mischung bearbeitete man Abschnitte einer Blösse von Lammfell bei 30—35° C. durch Kneten. Die Proben nahmen die in der Flüssigkeit schwebenden Kleberstoffe auf, wie der Griff beim Kneten und die fortschreitende Abnahme der in der garmachenden Brühe aufgeschwemmten Stoffe deutlich zu erkennen gab. Die Aufnahme war weit weniger rasch und energisch, als bei dem Garmachen mit gewöhnlicher „Nahrung“ der Weissgerber. Die erste Probe wurde nach dem Trocknen und Stollen ein zweitesmal in derselben Brühe durchgeknetet, dann abermals getrocknet und gestollt; bei einer zweiten Probe wurde dieselbe Operation dreimal wiederholt. Jede von beiden Proben ist vor dem Einkneten in die Flüssigkeit mit Kleberstoffen in zwei Hälften getheilt und die zweite Hälfte als Gegenprobe einfach aus der Lösung mit Alaun und Kochsalz (ohne die Kleberstoffe) gar gemacht. Während diese Gegenproben nach dem Stollen leer, selbst „lappig“ erschienen, hatte die Hauptprobe Griff und Leder, wie bei gewöhnlicher guter Gerbung, und zwar die dreimal bearbeitete in dem Verhältniss besser als die zweimal bearbeitete. Sie unterschieden sich von dem gewöhnlichen Glacéhandschuhleder, wie vorausszusehen war, durch den sehr mangelhaften Zug. Es bietet grosse Schwierigkeiten, eine Probe in kargen Mengen des garenden Stoffes zu bearbeiten; andererseits hat man aus dem Mehl über



60 Proc. Stärke fortzuschaffen, um etwa 15 Proc. Kleber zu gewinnen. Verf. unternahm daher einen weiteren Versuch mit einem ergiebigeren Stoff, nämlich mit Käse, der seinem ganzen Gewichte nach in die garmachende Mischung eingeht.

Man schnitt einen Handkäse von der magersten Gattung, nachdem die äusserste unreine Rinde von demselben abgeschält war, in Scheiben und löste sie in kochendem Wasser, indem man von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zutropfte. Die Lösung ging rasch von statten, blieb bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches über dem Feuer und wurde schliesslich durch ein Tuch geseiht. Sie war unklar, und von etwas milchiger Beschaffenheit von dem in dem Käse noch enthaltenen Fett. Ein Theil dieser Caseinlösung wurde unvollständig mit Alaunlösung ausgefällt. Sie schied sich sofort in ein Coagulum in grossen langen Flocken und in ein Serum. Nachdem man sich versichert hatte, dass dieses Serum auf weiteren Zusatz von Alaun noch eine starke Fällung gab, also kein Ueberschuss von Alaun vorhanden war, liess man es von dem Coagulum so vollständig als möglich ablaufen (es würde, seiner alkalischen Reaktion wegen, der Haut und der Aufnahme des Caseinniederschlags geschadet haben), rührte das Coagulum mit reinem Wasser an und knetete darin das als Probe dienende Stück Blösse durch. Bei dieser Zubereitung der Brühe zum Garmachen war mithin der Haut (neben sehr kleinen Mengen von Fett) nichts geboten als der Niederschlag des Caseins mit Alaun. — Die Probe nahm den Niederschlag entschieden, aber sehr langsam an und musste gegen eine halbe Stunde lang bearbeitet werden, bis sie in der Druckprobe Gare zeigte. Nach dem Trocknen und Stollen gab sie ein gares, obwol mageres plattes Leder mit schlechtem Zug, aber zartem glänzendem Narben. Die Aufnahme von Niederschlägen der Proteinkörper an und für sich, ohne alles Zwischenmittel, ist damit erwiesen. Ein anderes Stück Blösse war zuvor durch eine Lösung von Alaun und Kochsalz genommen, um sie nach den Regeln der Praxis besser für die Aufnahme des Caseinniederschlags vorzubereiten, dann zwischen Tüchern und Löschpapier so lange ausgerungen, bis sie diese nicht mehr befeuchtete und schliesslich in derselben Brühe, wie die vorige, ausgeknetet. Die Aufnahme des Niederschlags erfolgte bedeutend rascher und kräftiger, die Gerbung war ungleich satter und voller; die Probe war nach dem Trocknen und Stollen sogar von ziemlich gutem Zug. Dasselbe Resultat gab der übrige Theil der Caseinlösung mit Alaunlösung im Ueberschuss gefällt. Die Probe wurde ohne weitere Vorbereitung durch Alaun-Kochsalzlösung eingeknetet. Die Caseinlösung gewährt den zufälligen Vortheil, dass sie sich beim Kneten der Blösse nicht zusammenballt, sondern eher besser in der Flüssigkeit vertheilt. Sie scheint vorzugsweise auf feinen glänzenden Narben zu wirken, der bei allen Proben gleichmässig

hervortrat. Die aus demselben Lammfell geschnittenen gargemachten Proben mit Weizenkleber, standen in dieser Beziehung weit nach. Dass fertig gebildete Niederschläge, sobald sie nur amorph und aufgequollen sind, leicht von der Haut aufgenommen werden, beweisen auch folgende zur Begründung einer neuen Methode der Weissgerberei unternommene Versuche.

Im Jahre 1857 hatte sich der Verf.<sup>1)</sup> damit beschäftigt, der gewöhnlichen Garbrühe der Weissgerber die unlöslichen Seifen der Thonerde, des Eisenoxyds etc. zu substituiren, von denen den Verf. die Erfahrung gelehrt hat, dass sie höchst beachtenswerthe Eigenschaften für diesen Betriebszweig besitzen und grosse Vortheile versprechen. Die Methode bestand anfangs darin, die Haut zuerst in Alaun (oder einem Eisenoxydsalz) durchzunehmen und dann leicht abgespült in eine Seifenbrühe einzulegen, die soweit verdünnt ist, dass sie in der Kälte flüssig bleibt. Man erhält so eine gute, in Wasser unzerstörbare Gare, namentlich auch einen ausgezeichneten Narben; aber die Gare ist (aus Gründen, die besser an einer anderen Stelle erörtert werden) nie hinreichend satt, das Leder fällt stets mehr oder weniger mager aus. Die Beobachtung, dass auch fertig gebildete Niederschläge von der Haut mit Energie aufgenommen werden, zeigte den Weg, zu besseren Resultaten und zu satterer Gerbung zu kommen. Zu dem Ende fällt man eine Seifenlösung mit Alaun aus, aber so, dass dieser etwas im Ueberschuss bleibt; es entsteht eine zarte schlammige Masse, in der man die Haut durchknetet. Einige Minuten genügen, um auf diese Art eine satte Gare zu erhalten. Ebenso stellt man sich aus Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd Eisenseife dar. In beiden Fällen ist es förderlich, wie bei der gewöhnlichen Nahrung Kochsalz zuzusetzen. Bei diesem Verfahren begegnet man indessen einer Schwierigkeit, welche für das Verständniss des in Rede stehenden Zweiges der Weissgerberei besonders belehrend ist. Während des Bearbeitens der Haut in dem Seifenschlamme ballt sich derselbe unter den Fingern nur allzuleicht zusammen. Er erscheint alsdann nicht mehr als gleichmässiger Schlamm, wie anfangs, sondern wie geronnen, und bildet weiterhin Klumpen und zusammenhängende Massen und geräth damit in einen Zustand, in welchem er die Fähigkeit verliert, in die Haut einzudringen; diese Klumpen werden alsdann nachtheilig. Die Grundbedingung der Aufnahme ist nämlich eben die lockere, höchst aufgequollene Beschaffenheit, wie sie der Niederschlag im frisch gefällten Zustande in ausgezeichneter Weise besitzt. Durch Druck während des Knetens verdichtet, nimmt ihn das Bindegewebe nicht mehr auf, wol aber haftet er in kleinen Klümpchen an der Ober-

1) Jahresbericht 1858 p. 536.



fläche der Haut und beschmutzt den Narben. Es entstehen Flecken, die nicht mehr gut zu beseitigen sind und namentlich beim Färben stark zum Vorschein kommen. Auf der anderen Seite ist die Bewegung der Haut und Bearbeitung durch Kneten in dem Seifenniederschlag eine nicht minder unerlässliche Bedingung seiner Aufnahme und Bindung. Es war daher angezeigt, dem Seifenniederschlag einen passenden Zusatz zu geben, welcher durch Zwischenlagerung das Zusammenballen während der Bearbeitung der Haut hindert und den Seifenschlamm in der anfänglichen Beschaffenheit erhält. Jeder indifferente unlösliche Stoff, sofern er nur eine höchst fein zertheilte Masse bildet, wird diesem Zweck entsprechen. Das Mittel, auf welches der Verf. gleich anfangs verfiel, bewährte sich als vorzüglich; es ist dies geschlämmter plastischer Thon. Wie sich von selbst versteht, rührt man ihn mit der Seifenlösung an, ehe man diese als Thonerde- oder Eisenoxydseife niederschlägt. Damit sind alle Schwierigkeiten beseitigt; die Haut nimmt den Seifenniederschlag zwischen den Thonpartikeln mit gleicher Leichtigkeit auf, als wenn diese nicht vorhanden wären; der Thon bleibt mehrentheils in der Flüssigkeit zurück; ein kleiner Antheil haftet oberflächlich an der Haut, namentlich an der Aasseite, und lässt sich einfach nach dem Trocknen und Stollen abstäuben. Dieses Verhalten giebt den deutlichsten Fingerzeig bezüglich der Rolle des Mehles beim Garmachen. Die Kleberbestandtheile, durch den Alaun in Thonerdeverbindungen übergehend, entsprechen der Thonerdeseife und geben, insofern sie in weit grösseren Gewichtsmengen von dem Hauptgewebe gebunden werden, als Alaun und Fett, dem Leder die satte Gare. Aber diese Kleberverbindungen bedürfen eines Materials, welches die Partikeln derselben durch Zwischenlagerung lose hält und vor dem Zusammenballen schützt; dies ist die Stärke des Mehles, dem geschlämmten Thon in obigem Versuche entsprechend.

d) *Die „Nahrung“ im Ganzen.* Fasst man die in den einzelnen Abschnitten gegebenen Beobachtungen zusammen, so gelangt man zu folgenden Schlüssen über das Wesen der Gerberei der Glacéhandschuhleder und Kalbkid. Der Alaun wird nicht in Chloraluminium umgesetzt, er wirkt einfach als solcher. Schon beim ersten Eintauchen schlägt sich ein Antheil davon auf die Haut nieder, er ist der Stoff, den die Haut vor allen Dingen aufnimmt, und zwar um so besser, als diese Aufnahme durch die endosmotische Wirkung des Kochsalzes beschleunigt wird. Die Gerbung mit Alaun ist nicht der eigentliche Zweck, sondern nur die Vorbereitung zur Aufnahme der übrigen Stoffe, welche allmäliger und im Maass der mechanischen Bearbeitung (des Eintretens der Felle in der Praxis) erfolgt. Die Alaungerbung bildet den Boden zur weiteren Gare und namentlich zur nothwendigen Sät-

tigung der Haut mit garmachenden Mitteln. Die garmachenden Mittel sind im Wesentlichen das Fett und die Verbindungen der Kleberstoffe mit Thonerde, welche in gleichem Schritt von der Haut aufgenommen und von der Faser gebunden werden. In dem Maasse, als dieses geschieht, erfolgt erst das Aufgehen und die satte Beschaffenheit. Eine erhöhte Temperatur ist keine Bedingung der Aufnahme der verschiedenen Gerbmittel. Der Vorgang ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht anders, als bei der Temperatur, welche man in der Praxis anzuwenden pflegt, nämlich die Blutwärme. Sie ist offenbar mehr um der Arbeiter willen, welche die Felle mit blossen Füßen austreten, als um der Gerbung willen üblich. Um zu begreifen, in wie wunderbarer Weise es dem empirischen Takt der Praktiker gelungen ist, mittelst dieser sonderbaren Mischung von Alaun, Salz, Eigelb und Mehl aus einem so empfindlichen Substrat wie die thierische Haut ein Produkt zu erzielen, welches einer Menge der schwierigsten Bedingungen und Anforderungen zugleich entspricht, ist es nöthig, sich die allgemeinen Voraussetzungen zu vergegenwärtigen, von denen die Brauchbarkeit des Leders abhängt. — Wie schon bei einer anderen Gelegenheit nachgewiesen worden, geht die Anziehung und Befestigung der Stoffe auf der Faser bei der Gerberei nach denselben Gesetzen vor sich wie bei der Färberei. Nur die Anforderungen an den befestigten Stoff sind sehr verschieden, so verschieden wie die Zwecke der beiden Gewerbszweige. Was sich bei der Gerbung auf die Haut befestigt, muss vor allen Dingen von der Art sein, dass es die Fasern des Gewebes offen, d. h. nach dem Trocknen frei erhält, so dass sie gar nicht oder doch nur sehr oberflächlich zusammenkleben können. Die Gerbung muss weiterhin nicht zu dünn sein, es muss sich das von der Faser Aufgenommene in dickeren Schichten um dieselbe anlegen, um dem Leder das Weiche, Aufgegangene und Zügige zu geben. Die Gerbung muss endlich von der Art sein, dass die die Faser umgebende Hülle von Gerbmateriale die Biegsamkeit und Geschmeidigkeit nicht hindert. Wenn man Leinwand- oder Baumwollgewebe mit einer nicht zu dünnen Leimlösung trinkt und trocknet, so werden diese Gewebe steif bis zur Brüchigkeit. Bringt man ein Stück reingemachte Haut in eine nicht zu verdünnte weingeistige Lösung von Kolophonium, so nimmt sie darin eine Gare an, giebt aber statt Leder ein steifes, brüchiges Produkt. Noch ungleich schlimmer als solche Stoffe, die zu einer harten spröden Rinde auf der Faser eintrocknen, sind diejenigen, die die Faser mit einer festen krystallinischen Hülle umgeben. Es kann als allgemein gültiges Gesetz ausgesprochen werden: nur diejenigen Materialien liefern ein brauchbares Leder, die sich als amorpher Niederschlag auf die Faser absetzen. Dies ist aber schon bei dem Alaun der Fall, mehr noch bei Umsetzungsprodukten des Fettes und



den organischen Verbindungen, welche beim Gerben gebraucht werden, den Gerbsäuren, den Kleberbestandtheilen des Mehles. Man muss daher zugeben, dass die in der Weissgerberei übliche Mischung von Alaun, Salz, Eigelb und Mehl nicht bloss den speciellen, sondern auch den allgemeinen Anforderungen, die an das Produkt gestellt werden müssen, in ausgezeichneter Weise entspricht. Insofern kann man der Praxis, die sie empirisch erfunden hat, die Bewunderung nicht versagen.

Dennoch ist diese Art der Gerbung nicht gegen jeden Einwand frei; namentlich sind es zwei Seiten, von denen aus sie anfechtbar erscheint. Die eine Seite ist die Verwendung des Eigelbes, wodurch dieses, wie schon oben ausgesprochen, dem Kreise der Nahrungsmittel entzogen wird, und zwar aus Bequemlichkeit, nicht aus Nothwendigkeit. Die andere Seite ist die Unbeständigkeit der Gerbung gegen Wasser. Alle Kalbkid und Glacéhandschuhleder verlieren die Gerbung beim Nasswerden oder Waschen im Wasser zum grossen Theil, schrumpfen beim Trocknen auffallend ein, nehmen einen festen oder hornartigen Zustand an, aus dem sie nur schwierig und unvollständig durch Stollen etc. in den früheren geschmeidigen Zustand zurückführbar sind. Die Empfindlichkeit dieser Leder ist so gross, dass sie schon beim Färben mit der Bürste sehr merklich in der Gare abfallen und der Fabrikant meist genöthigt ist, der verloren gegangenen Qualität durch ein nachträgliches Behandeln mit einer schwächeren Nahrung wieder aufzuhelfen.

e) *Mürbe („verbrannte“) weissgare Leder.* Bei regelmässiger gelungener Gerbung muss das Leder u. a. frei sein von Narbenbruch und Mürbheit. Diesen letzteren Fehler erkennt man am besten, wenn man das Leder ausschneidet und von dem Schnitt aus zu zerreißen sucht. Stärkere Häute zerreißen gar nicht; Felle, namentlich die leichten Lamm- und Zickelfelle, zerreißen zwar, aber die geübte Hand erkennt leicht an dem Maass des Widerstandes, ob das Hauptgewebe gesund oder mürbe ist. Diese Mürbheit tritt bei den weissgaren, mit Ei und Mehl behandelten Ledern nicht selten und oft unter so räthselhaften Umständen ein, dass selbst der erfahrenste Praktiker nicht im Stande ist, den Grund anzugeben. Es ist dem Verf. gelungen, über diese Frage wenigstens in einer Richtung zur Klarheit zu kommen, und die Erfahrungen, die der Verf. hier folgen lässt, werden Manchem nützliche Winke geben.

Bei den Versuchen über die Herstellung von Kalbkid mittelst Thonerdesaife (statt Eigelb und Mehl) zeigte sich zuweilen auffallende Mürbheit der Leder, zuweilen normale Festigkeit, obwol die Kalbsblößen (aus der Schwarzmänn'schen Fabrik zu München) sämmtlich gesund und fest, auf gleiche Weise rein und auf gleiche Weise

gar gemacht waren. Die in der Fabrik selbst im laufenden Geschäft mit Ei und Mehl gar gemachten Felle besaßen die erforderliche Festigkeit, doch fand sich bei sorgfältiger Prüfung der dem Verf. zu Gebote gestellten Muster, dass die Leder, wenn auch im Allgemeinen vollkommen genügende, doch nicht durchweg ganz gleiche Festigkeit besaßen. Verschiedene Stellen des Umfangs nämlich, insbesondere die Fussstücke, ergaben sich fast regelmässig auf eine Erstreckung von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll einwärts mürber, als die innere Fläche des Leders, welche durchaus ihre normale Stärke besass. Die mit Thonerdesaife gar gemachten Felle zeigten sich dagegen in viel höherem Grade und über die ganze Fläche mürbe. Die anfänglich gehegte Vermuthung, der Fehler rühre vom Schwarzfärben (mit chromsaurem Kali, Kupfervitriol und Blauholz) her, ergab sich als völlig ungegründet. Die ungefärbten garen und gestollten Felle besaßen den Fehler bereits im vollen Umfang. Es schien daher die Ursache in der neuen Methode des Garmachens mit Thonerdesaife gesucht werden zu müssen und in der anscheinend ganz gleichen Behandlung dennoch eine der Beobachtung entgangene Verschiedenheit zu liegen, wornach das eine Mal die Ursache der Mürbheit aufgehoben wird, das andere Mal in Wirksamkeit bleibt. In dieser vorgefassten Meinung bestärkten den Verf. namentlich Parallelversuche zur Vergleichung der alten und neuen Methode. Von einem in zwei Hälften getheilten Stück Kalbsblöße fiel die eine mit Alaunsaife gar gemachte stets mürbe, die andere nach gewöhnlicher Art in der Nahrung aus Alaun, Salz, Eigelb und Mehl gar gemachte Hälfte stets haltbar aus. Es machte dabei keinen Unterschied, ob diese erst auf der Faser gebildet oder fertig gebildet auf der Faser befestigt wurde. In jenem Falle legte man die Felle zuerst in eine Lösung von Alaun und Salz und dann in eine Seifenlösung, im anderen Falle schlug man Seifenlösung mit Ueberschuss von Alaun nieder und machte die Probe in einer einzigen Operation mittelst Durchkneten fertig. Die Prüfung des Verfahrens mit Thonerdesaife nach verschiedenen anderen Seiten gab keinen genügenden Aufschluss über die Ursache des Fehlers. So war es ohne Einfluss, ob man das Trocknen bei einer Temperatur von  $30-40^{\circ}\text{C}$ . oder bei gewöhnlicher Temperatur vornahm. Es machte keinerlei Unterschied, ob man sich des Kali- oder Ammoniak-Alauns bediente; obnein war Alaun und Salz bei der Gegenprobe mit Ei und Mehl von ein und demselben Vorrath. Eher scheint die Concentration der garmachenden Brühen einen Ausschlag zu geben, und zwar zu Gunsten der verdünnten Lösungen. Aber auch dieser Unterschied war nicht von Belang und unbeständig; concentrirtere und verdünnte Lösungen gaben oft gleich mangelhafte Proben. Für die in vorher niedergeschlagener Thonerde gar gemachten Proben fällt dieser Unterschied überhaupt weg. Nach



dieser langen und mühsamen Reihe von Fehlgriffen kam der Verf. endlich auf den Gedanken, die Verschiedenheit der herkömmlichen Methode und der neuen ganz zu eliminiren, d. h. die Felle auf ihre Beschaffenheit zu prüfen, nachdem sie lediglich aus einer salzhaltigen Alaunbrühe gargemacht worden. Man kam zu dem merkwürdigen Ergebniss, dass alle Proben von Kalbsblößen (aus der Schwarzmänn'schen Fabrik) ohne Ausnahme in blosser salzhaltiger Alaunlösung gar gemacht, mürbe ausfielen<sup>1)</sup>. In der That enthalten alle zu Glacéhandschuhen und zu Kalbkid bestimmten Blößen, so wie sie aus dem Abhaaren und Reinmachen hervorgehen, in der Regel den Keim des Mürbwerdens in sich. Bei dem Garmachen mit Seife bleibt dieser Keim unzerstört, bei dem Garmachen mit Ei und Mehl wird die Ursache des Mürbwerdens nur nachträglich und gelegentlich beseitigt. Zuverlässig hat dieses Correctiv nicht in der Berechnung der Erfinder des herkömmlichen Verfahrens gelegen, es ist rein zufällig in der Methode enthalten und führt die Empiriker wie einen Nachtwandler über einen Abgrund von Schwierigkeiten weg, von denen er keine Ahnung hat.

Worin besteht diese Ursache der Mürbheit, die bei dem einen Verfahren verschwindet, bei dem anderen in Wirksamkeit bleibt? Aus der Gesammtheit der mitgetheilten Erfahrungen, sowie aus der Vergleichung derselben, namentlich aber aus dem Umstand, dass auch fabrikmässig erzeugte gute Waare bei Kalbkid an den Rand- und Fussstücken gewöhnlich einige Mürbheit zeigt, gab an die Hand, dass ein Rückhalt an Kalk vom Reinmachen her im Spiel sein möge. Den Kalk rein und vollständig aus der ausgehaarten Blösse fortzuschaffen, ist weniger leicht, als man auf den ersten Blick erwarten sollte. Alle Felle, auf die sich obige Beobachtungen und die folgenden Versuche beziehen, waren nach dem Aescher und Abhaaren in der Kleienbeize behandelt. Die organischen Säuren dieser Beize bilden keineswegs alle leichtlösliche Kalksalze, z. B. die Milchsäure nicht, die Metaceton-säure nicht; diese schwerer löslichen Salze werden aber leicht auf die Faser der Haut niedergeschlagen, wie ein Farb- und Gerbstoff, und in dieser Verbindung vollends unlöslich. Auch das Ausstreichen auf dem Schabebock ist nicht so vollkommen durchzuführen, dass es eine absolute Entfernung des Kalks sichert; namentlich pflegt der Rand der Felle, die Bauch- und Fusstheile, die sich nicht so flach, sondern mehr kraus legen und doch meist in die Lederabfälle gehen, etwas stiefmütterlich von dem Arbeiter behandelt zu werden. Die Vermuthung, dass der Kalk die Ursache der Mürbheit der Felle sei, wird

1) Bekanntlich besitzen die alaungaren (ohne Eigelb und Mehl zubereiteten) Leder der Weissgerberei gar keine Festigkeit. Sie stehen in dieser Beziehung weit unter allen bekannten Ledergattungen und sind nur zum Futter für Fussbekleidung und für ähnliche untergeordnete Zwecke brauchbar.

durch folgende Beobachtungen wol zur Gewissheit erhoben. Verschiedene Abschnitzel von auserlesen gesunden, kräftigen und tadellosen (zum Lohgarmachen bestimmten) Kalbsblößen aus der Eichthal'schen Lederfabrik zu Giesing bei München, vor dem Ausstreichen und Auswässern aus dem Aescher genommen, abgespült und aus Alaun gar gemacht, fielen vollständig mürbe aus. Ferner suchte man eine tadellose, starke Blösse der Schwarzmann'schen Kalbkidfabrik aus, welche sich dadurch als völlig entkalkt zu erkennen gab, dass sie selbst mit Thonerdeseife gar gemacht, ein vollkommen festes haltbares Leder gab. Drei Abschnitte dieser Blösse wurden, der eine in Kalkwasser, der zweite in verdünnte Chlorcalciumlösung, der dritte in Gypslösung, über Nacht eingeweicht, dann in reinem Wasser abgespült und aus Alaunbrühe gar gemacht. Alle drei waren nach dem Trocknen vollständig mürbe. Ein Abschnitt jener Kalbsblößen, frisch aus dem Aescher der Eichthal'schen Fabrik in zwei Hälften getheilt, die eine unmittelbar in Alaun gar gemacht, die andere zuvor über Nacht in schwache Lösung von dem gewöhnlichen (als Reagens bekannten) phosphorsauren Natron eingeweicht, gaben völlig verschiedene Produkte: die erstere, ein im höchsten Grad mürbes, die mit phosphorsaurem Natron behandelte ein vollkommen festes Leder. — Ein Theil jener mit Chlorcalcium behandelten Blösse aus der Schwarzmann'schen Fabrik wurde nach dem Abspülen über Nacht in eine dünne Brühe von Cocosseife eingeweicht, dann abermals abgespült, die zweite Nacht in Alaunlösung gelegt und schliesslich mit Thonerdeseife vollends gar gemacht. Das Leder wurde nach dem Trocknen und Stollen tadellos stark befunden. Noch merkwürdiger ist folgende Beobachtung: Streifen von sehr mürben gargemachten Kalbsblößen obiger Versuche wurden auf die halbe Länge mit Oel (Baumöl) eingelassen, bis sie fettig erschienen, also Ueberschuss von ungebundenem Fett enthielten. Der geölte Theil ergab sich nun vollkommen haltbar und fest.

Aus diesen Thatsachen glaubt der Verf. folgende Schlüsse ziehen zu müssen. Bei den mürben Ledern (wenigstens der in Rede stehenden Gattung) ist die Faser selbst ungeschwächt und unangegriffen. Die Faser befindet sich lediglich unter einem Einfluss, der ihr nicht erlaubt, ihren Widerstand gegen eine zerreisende Kraft gehörig zur Geltung zu bringen. Dieser Einfluss kann nachträglich durch verschiedene Mittel beseitigt und die volle Widerstandsfähigkeit der Faser wieder hervorgerufen werden. Der Träger dieses die Faser schwächenden Einflusses ist der Kalk. Sobald der Kalk bei der weiteren Behandlung des Felles Gelegenheit findet, eine harte, spröde krystallinische Verbindung zu bilden, so umgiebt diese die einzelnen Fasern als eine starre Hülle, die zugleich die Geschmeidigkeit und die Bieg-



samkeit derselben beeinträchtigt. Bei einer zerbrechenden Stearin-kerze bricht der Docht mit, obwol seine Fasern nicht weniger in völlig normalem Zustande sind. Beim Einlegen einer kalkhaltigen Blösse in Alaun bildet sich schwefelsaurer Kalk, der die Fasern des Gewebes wie die Dornen der Gradirwände inkrustirt, dadurch unnachgiebig und brüchig macht. Jeder spröde, krystallinische Körper, der sich auf der Haut absetzt, hat dieselbe Wirkung. Wenn man Haut aus einer (neutralen) Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gerbt, der man nach und nach so lange Kali zusetzt, als dieses noch keinen bleibenden Niederschlag hervorbringt, so erhält man in der Regel ein braunes, haltbares, festes Produkt. Häufig, namentlich wenn man die Eisenlösung warm anwendet, wird das Produkt rostgelb und ist dann so mürbe wie Schwamm. Es hat sich dann das bekannte, unlösliche, unter dem Mikroskop als sechseitige Täfelchen erkennbare, stets ausgesprochen krystallinische basische Salz  $= (2 \text{ KO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ SO}_3 + 6 \text{ HO})$  gebildet, welches die Faser inkrustirt, wie im vorigen Fall der schwefelsaure Kalk. Das Tränken mürben kalkhaltigen Leders mit überschüssigem Oel wirkt wie Maschinenschmiere, es befördert das Uebereinandergleiten der Faser und, indem es zwischen die Partikeln des schwefelsauren Kalkes eindringt, auch die Biegsamkeit der Fasern, und die schwächende Ursache ist gehoben. Durch Einweichen der kalkhaltigen Blösse in phosphorsaures Natron (vor dem Garmachen) wird der Kalk zu phosphorsaurem Kalk, einer nichtkrystallinischen und darum unschädlichen Verbindung. Die Wirksamkeit der Beizen aus Hunde- und Vogelkoth ist zum Theil in diesem Verhalten zu suchen. Durch Einlegen der kalkhaltigen Blösse in Seifenbrühe bildet sich Kalkseife, eine amorphe, weiche und biegsame Verbindung, welche für die Geschmeidigkeit der Faser ebenfalls ohne Nachtheil ist. Macht man eine kalkhaltige Blösse in (vorher gefällter) Thonerdeseife mit Ueberschuss von Alaun gar, so setzt der Alaun — der immer viel rascher an die Haut tritt, als der Niederschlag von Thonerdeseife — den Kalk sofort in schwefelsauren Kalk um und es tritt derselbe Nachtheil ein wie oben. Auf welche Weise bei dem gewöhnlichen Verfahren der Nachtheil eines Kalkrückstandes in der Blösse gehoben wird, ist der Verf. nicht im Stande, zur Zeit mit Sicherheit anzugeben. Wahrscheinlich sind es die Kleberstoffe des Mehls, die hier ins Mittel treten, oder sein Gehalt an Phosphorsäureverbindungen. Legumin, Eiweiss etc. werden durch Gypslösung gefällt, wie man weiss, und zwar als amorphe Verbindungen. Die Wirksamkeit der Mehlbestandtheile der Nahrung gegen den Kalk hat übrigens keine grössere Tragweite und reicht nur eben so weit, einem mässigen Rückhalt von Kalk in der Blösse das Gleichgewicht zu halten. Wo der Kalk einigermassen in bemerklicherer Menge zurückbleibt,

wie in den Fussstücken etc., schlägt die Schädlichkeit des Kalks durch und die Felle bleiben an diesen Stellen mürbe.

Ein Verfahren der Schnellgerberei von E. St. Beaux & Ed. Paunifex<sup>1)</sup> (in Paris) besteht in Folgendem. Man stellt sich zunächst 3 verschiedene Flüssigkeiten dar; erstens eine Abkochung von  $4\frac{1}{2}$  Pfd. engl. Eichen- oder Birkenrinde,  $4\frac{1}{2}$  Pfd. Catechu,  $2\frac{1}{2}$  Pfd. Sumach und 12 Gallons (à 4,5 Liter) Wasser, die man in einem verschlossenen Gefäss, wie dem Papinianischen Topfe, bereitet, so dass der Druck etwas höher sein kann, als der atmosphärische. Die angegebene Menge genügt für 1 Ctr. Häute. Die zweite Flüssigkeit ist eine auf gleiche Weise bereitete Abkochung von  $2\frac{1}{2}$  Pfd. Oelsamen, wozu Talg oder andere fettige Substanzen zugesetzt werden. Die dritte Flüssigkeit endlich ist eine Lösung von Chloreisen oder schwefelsaurer Thonerde etc., der fäulnisswidrige Mittel, Kreosot, Carbonsäure etc. zugesetzt werden. Diese 3 Flüssigkeiten werden möglichst gut zusammengemischt und das Gemisch in ein hermetisch verschliessbares Gefäss gebracht, in welches auch die gereinigten Häute gebracht werden. Im Innern dieses Gefässes befinden sich in gleichen Abständen von einander dreieckige, an den Kanten abgerundete Holzstücke, zwischen denen Holzstücke von verschiedener Grösse und Form angebracht sind. Das Gefäss wird in rotirende Bewegung gesetzt, wobei die Häute gewalkt und mit den verschiedenen Ingredienzien imprägnirt werden.

Ed. Marquis<sup>2)</sup> (in Archangel) giebt folgende Erkennungsmittel über den Grad der Gerbung eines Leders.

*α) Vollkommen gegerbtes Leder.*

*Aussehen.*

- 1) Es hat stets eine dunkle, gewöhnlich rothbraune Farbe.
- 2) Besitzt auf der Durchschnittsfläche ein gleichmässiges, wie die Epidermisfläche dunkel gefärbtes Aussehen, ohne dunkle Streifen weder an den Seiten noch in der Mitte zu haben.

*β) Unvollkommen gegerbtes Leder.*

*Aussehen.*

- 1) Es hat stets eine helle, gewöhnlich gelbe bis gelbbraune Farbe.
- 2) Besitzt auf der Durchschnittsfläche in der Regel ein ungleichmässiges Aussehen, ist gewöhnlich heller als die Epidermisfläche; entweder an den Seiten oder in der Mitte sind braune Streifen sichtbar.

1) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 48.

2) Ed. Marquis, Pharm. Zeitschrift für Russland IV p. 396; Dingl. Journ. CLXXXI p. 80; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 237 u. 238; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1024; Polyt. Notizblatt 1866 p. 151; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 235; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 167; Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 55.



- 3) Ist gleichmässig fest, biegsam, ohne Risse oder Falten zu hinterlassen.

- 3) Ist lockerer und hinterlässt oft beim Biegen, namentlich auf schwarz gebeiztes Oberleder Falten, die leicht brüchig werden.

Verhalten zu kochendem Wasser.

- 1) Wird ein dünn geschnittener Lederstreifen mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so schrumpft das Leder stark zusammen, wird undurchsichtig, kaffeebraun von Farbe und zwischen den Fingern nach dem Erkalten bröckelig.

Verhalten zu kochendem Wasser.

- 1) Wird ein dünn geschnittener Lederstreifen mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so bläht sich das Leder bedeutend auf, wird durchsichtig und zähe wie eine Speckhaut; nur die Stellen, welche gegerbt sind, erscheinen undurchsichtig kaffeebraun. Zwischen den Fingern gerieben, ist ein solches Leder weich und klebrig.

- 2) Der vom Leder erhaltene Absud ist durchsichtig, rothbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen desselben bis zur Syrupdicke beim Erkalten kein Gelatiniren.

- 2) Der vom Leder erhaltene Absud ist gewöhnlich schon während des Erkaltes trübe, gelb bis gelbbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupdicke beim Erkalten starkes Gelatiniren.

Ed. Marquis<sup>1)</sup> hat eine chemische Untersuchung verschiedener Ledersorten aus den Lohgerbereien des Archangelschen Gouvernements vorgenommen, deren Gang und Resultate folgende sind.

1) *Bestimmung des Fettes und Harzes im Leder.* Hierzu bediente sich der Verf. des üblichen Extractionsmittels, nämlich des Aethers. Eine abgewogene Menge der feingeschnittenen und im Exsiccator getrockneten Ledersorte wurde dreimal hintereinander mit Aether digerirt, letzterer dann abdestillirt und das Gläschen mit dem Rückstande nach Verdunstung des Aethers gewogen. Gefunden wurde in 6,211 Grm. Substanz:

Im englischen Leder 0,054 Grm. weissgelbliches Fett.

„ Sohlenleder von Archangel 0,386 Grm. flüssiges Fett und Harz von brauner Farbe und birkentheerartigem Geruch.

1) Ed. Marquis, Pharm. Zeitschrift für Russland IV p. 389; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 236.

Im Sechundsleder 0,721 Grm. Fett und Harz wie oben angegeben.  
 „ dünnen Rindsleder 0,478 Grm. Fett und Harz wie oben.  
 „ schwarz gebeizten Oberleder 0,652 Grm. Fett und Harz wie oben.

Mit kaltem Alkohol behandelt, liessen sich die harzigen Bestandtheile vom Fett trennen, welches letztere wieder getrocknet und gewogen ergab:

Im Sohlenleder von Archangel . . . . .	0,096 Grm. Fett; Rest 0,290 Grm. Birkentheer.
Im Sechundsleder von Archangel . . . . .	0,181 „ „ „ 0,540 „ „
Im dünnen Rindsleder . . . . .	0,120 „ „ „ 0,358 „ „
Im Oberleder . . . . .	0,363 „ „ „ 0,289 „ „

2) *Bestimmung des Kalkes im Leder.* Von jeder Sorte feingeschnittenen und im Exsiccator getrockneten Leders wurden 6,211 Grm. im Platintiegel eingäschert, die Asche mit Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filter mit Wasser hinlänglich nachgewaschen. Aus dem Filtrate wurde der Kalk durch Ammon und oxalsaures Ammon ausgefällt, nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. In der erhaltenen Lösung von oxalsaurem Kalk wurde letzterer durch Chamäleon bestimmt. Die verschiedenen Ledersorten lieferten 0,062 Grm. bis 0,188 Grm. kohlensauren Kalk.

3) *Bestimmung des Gerbestandtheils im Leder.* Aus dem Verhalten des Leders zu Reagentien ergab sich, dass durch Kochen desselben mit Wasser sich anstatt Gerbsäure- nur Gallussäurelösung (?) erhalten liess, die sowol mit essigsauerm Kupferoxyd, als auch mit basisch-essigsauerm Bleioxyd Niederschläge bewirkte. Eine Ausnahme hiervon machte das mittelst Tanninlösung gegerbte Leder, in dessen wässerigem Auszuge Tannin nachweisbar war. Da jedoch in allen diesen wässerigen Auszügen mehr oder weniger Spuren von Kohlensäure auftreten, die auf basisch essigsaueres Bleioxyd störend einwirken konnten, so wählte der Verf. für die Analyse das essigsauere Kupferoxyd, mit welchem sich befriedigende Resultate herausstellten. Jede der auf obige Art von Fett und Harz befreite Ledersorte wurde so lange mit Wasser gekocht und colirt, bis der letzte Absud durch Kupferlösung weder Trübung noch Niederschlag bewirkte. Die verschiedenen Auszüge wurden hierauf mit Kupferlösung versetzt, der entstandene Niederschlag auf ein vorher durch Wärme, später über Schwefelsäure getrocknetes, dann gewogenes Filter gebracht, vollkommen ausgewaschen, das Filter mit dem Niederschlage auf dem Dampfapparate und über Schwefelsäure getrocknet, gewogen und der Niederschlag bestimmt.

Englisches Leder gab einen Niederschlag von	1,058
Sohlenleder von Archangel . . . . .	0,204
Sechundsleder . . . . .	0,383



Rindsleder . . . . .	0,281
Oberleder . . . . .	0,588
Mit Tannin gegerbtes Leder . . . . .	2,378

Jeder dieser Niederschläge wurde alsdann mit dem zugehörigen Filter im Platintiegel gegläht, in verdünnter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure durch kohlen-saures Natron abgestumpft und Aetzkali- und Weinsteinlösung hinzugefügt. Während des Erwärmens wurde Fruchtzuckersyrup zugesetzt und das Erhitzen der Mischung so lange fortgesetzt, bis durch Desoxydation des Kupferoxyds die bekannte rothe Färbung eingetreten war, hierauf filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlage wurde in einen Kolben geworfen und Chlornatrium, Wasser und Salzsäure bis zur Lösung des Niederschlags hinzugefügt; in der wasserhellen Flüssigkeit liess sich das Kupfer mittelst verdünnter Chamäleonlösung bestimmen. Die Chamäleonlösung war auf Eisen titirt worden. 14,6 Kubikcent. derselben entsprachen 0,28 Grm. Eisendraht oder 0,396 CuO.

Ledersorte:	Verbrauchte Menge Kubikcentimeter KO, Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Lösung.	Entsprechend CuO in Grm.	Entsprechend Gerbestandtheil in Grm. für je 6,211 Grm. Leder.
Engl. Leder 1,058 Grm. .	17,8	0,475	0,583
Sohlenleder von Archangel, 0,204 . . . . .	3,4	0,092	0,112
Seehundsleder, 0,383 Grm.	6,4	0,173	0,210
Rindsleder, 0,281 Grm. .	4,7	0,120	0,161
Oberleder, 0,588 Grm. .	9,9	0,296	0,292
Tanninleder, 2,378 Grm.	35,0	0,951	1,427

Wird thierische Haut, von Schleim und Fett befreit, noch feucht und im aufgequollenen Zustande mit concentrirter Tanninlösung zusammengebracht, so erhält man nach Verlauf von zwei Monaten ein Leder, das vollkommen mit Gerbsäure gesättigt ist. 8,912 Grm. Haut nehmen 6,948 Grm. Gerbsäure auf und liefern 15,66 Grm. Leder. Ein wässriger Auszug aus 6,211 Grm. Tanninleder, gemischt mit Salmiak, erforderte 163 Kubikcentim. Brechweinsteinlösung, die aus 2,611 Grm. bei 100° C. getrocknetem Brechweinstein in 1 Liter Wasser gelöst, bereitet war, und von welcher 1 Kubikcentim. 0,005 Grm. Gerbsäure anzeigte. Gefunden wurde demnach nur 0,815 Grm. Gerbsäure, obgleich in 6,211 Grm. Tanninleder 2,755 Grm. Gerbstoff enthalten waren. Nach Erwägung der aus der Gerbstoffermittelung des Leders erhaltenen Resultate ist nur eine approximative Bestimmung in ähnlichen Fällen denkbar, für die das essigsäure Kupferoxyd nach des Verf. Meinung als das passendste Reagens sich eignet, indem die Er-

zeugnisse der Lohgerbereien beim Kochen mit Wasser, diesem ihren Gerbstoff stets verändert und nur zum Theil abtreten.

Mährlen<sup>1)</sup> giebt einen ausführlichen Beitrag zur Statistik der Lederbereitung in Württemberg, welcher zu gleicher Zeit eine mit gründlicher Sachkenntniss verfasste Schilderung des Gerbverfahrens darbietet.

### Firnissbereitung.

Violette und Wiederhold<sup>2)</sup> theilen ihre Erfahrungen über ätherischen Copal- und Dammarfirniss mit. Ersterer sagt, dass diese Firnisssorten, die bisher noch keine nennenswerthe Verwendung gefunden haben, sich durch rasches Trocknen auszeichnen, welches bald vortheilhaft, bald schädlich sein kann. Tingry's Angaben gegenüber, nach welchen Copal ohne Weiteres in Aether aufgelöst werden sollte, bezweifelt Violette die Möglichkeit, auf diese Weise einen Firniss darzustellen, da Copal an und für sich in Aether unlöslich ist. Nur Dammar ist in Aether löslich. Wenn man dagegen den Copal vorher einer Schmelzung unterwirft, bis er etwa  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{1}{5}$  von seinem Gewichte verloren hat, so löst er sich in Aether auf. Violette empfiehlt folgende Verhältnisse für Copal und Dammar: Copal, vorher durch Schmelzen löslich gemacht, oder Dammar 500 Grm., Schwefeläther 1000 Grm. Die Harze werden gepulvert in eine gut verschliessbare Flasche gebracht und der Aether nach und nach unter tüchtigem Umschütteln zugegeben. Die Lösung erfolgt sehr rasch. Man lässt den so bereiteten Firniss einige Zeit zum Klären stehen und filtrirt ihn vor der Anwendung durch Leinwand oder Papier. Um das allzu rasche Trocknen durch die schnelle Verflüchtigung des Aethers zu vermeiden, soll man die zu lackirende Fläche vorher mit einem ätherischen Oele, wie Terpentinöl, Lavendelöl, Rosmarinöl u. s. w. bestreichen, um zu verhindern, dass sich der Lack im Pinsel verdickt und die Oberfläche eine blasenförmige Beschaffenheit erhält. Der ätherische Copal- und Dammarfirniss, welche beide einen brillanten Glanz besitzen sollen, werden zur Reparatur der Email auf Galanteriewaaren als besonders geeignet empfohlen.

Wiederhold fügt vorstehenden Angaben folgende Bemerkungen bei. Für Dammar besteht seiner Ansicht nach kein Bedürfniss,

1) Jahresbericht der Handels- u. Gewerbekammer in Württemberg für das Jahr 1865, Stuttgart 1866 p. 209.

2) Compt. rend. LIII p. 461; Monit. scientif. 1866 p. 884; Bullet. de la société chim. 1866 VI p. 499; Dingl. Journ. CLXXXII p. 64; Polyt. Notizbl. 1866 p. 326; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1552; Chem. Centralbl. 1867 p. 63.



nach einem ätherischen Lösungsmittel zu suchen. Die Auflösung des Dammar in Terpentinöl giebt einen Lack, der, wenn richtig, d. h. immer nur in dünner Schicht aufgetragen, alle wünschenswerthen Vortheile eines schnell trocknenden Lackes besitzt und von den Uebelständen frei ist, welche die Anwendung von sehr flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aether u. s. w. stets mit sich bringt. Die beschränkte Anwendung dieses Lackes hat nicht ihren Grund im Lösungsmittel, sondern in den Eigenschaften des Dammarharzes selbst, welches nicht hart und dauerhaft genug ist. Für gewisse Anwendungen ist der Glanz des reinen Dammarlackes vollkommen ausreichend. Wollte man sich etwa nach Analogie des *Lucanus'schen* Gemäldefirnisses (einer Auflösung von 1 Th. Dammar in  $2\frac{1}{2}$  Th. Terpentinöl) des ätherischen Dammarlackes zum Firnissen der Oelgemälde oder, wie eine ältere mit der vorstehenden *Violette'schen* fast wörtlich übereinstimmende Vorschrift für eine Auflösung von Bernsteinopal in Aether empfiehlt, zum Ausbessern von solchen Gemälden, die sehr aufgesprungen und gebrochen sind, bedienen, so muss in Erinnerung gebracht werden, dass der Aether leicht die Lasurfarben angreift und blind macht, weshalb die ätherischen Lacke für diesen Zweck überhaupt nichts weniger als eine Empfehlung verdienen. Dagegen wäre es sehr wünschenswerth, für Copal ein gutes und billiges, sich verhältnissmässig leicht verflüchtigendes Lösungsmittel zu besitzen. Die Auflöslichkeit des Copals in einem solchen braucht gar keine grosse zu sein; im Gegentheil, es ist weit besser, mit einer verdünnten Lösung zu operiren, weil bei consistenten ätherischen Lacken die obere Schicht leicht erhärtet und eine Decke bildet, unter welcher die tieferliegende nicht austrocknen kann, wodurch, abgesehen von der schlechten dadurch entstehenden Lackirung, der Vortheil des raschen Trocknens, welchen man doch hauptsächlich bei der Anwendung von ätherischen Lacken sucht, völlig verloren geht. Auf gewisse sonst gute Lösungsmittel muss man mit Rücksicht auf die Gesundheit des Arbeiters verzichten; dahin gehören z. B. Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Schwefeläther; die mit diesen Lösungsmitteln dargestellten Firnisse werden voraussichtlich niemals eine wirklich industrielle Anwendung finden, es sei denn in solchen Fällen, wo die Lackirungen im Freien vorgenommen werden können, wie in geschlossenen Räumen die Arbeiter sehr bald durch Kopfschmerz und Uebelkeit gezwungen werden würden, ihre Arbeit einzustellen. Unter allen Lösungsmitteln für Copal verdient das von dem Verf. vorgeschlagene *Aceton*<sup>1)</sup> immer noch die meiste Empfehlung; leider ist aber der bis jetzt noch zu hohe Preis desselben einer ausgebreiteten Verwendung hinder-

---

1) Jahresbericht 1864 p. 603 u. 605.

lich <sup>1)</sup>. Was nun den Violette'schen ätherischen Copalfirniss betrifft, so ist die Löslichkeit des vorher bis zum Verluste von  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts geschmolzenen Copals in Aether eine überraschend schnelle und grosse. Allein bei der Darstellung einer nur einigermaassen beträchtlichen Menge wird der Copal beim Schmelzen dunkelbraun und der Lack dadurch stark gefärbt. Bei kleinen Stückchen Copal gelingt es wol, wenn man dieselben in einer Glasröhre sehr vorsichtig über der Spirituslampe erhitzt,  $\frac{1}{4}$  vom Gewichte des Copals abzudestilliren, ohne dass eine merkliche Bräunung eintritt. Nimmt man aber nur eine etwas grössere Menge in Arbeit, so zweifelt der Verf. sehr, dass es gelingen dürfte, von derselben ohne Bräunung das ätherische Oel abzudestilliren. Man beobachtet sogar oftmals in der Masse ein Erglimmen, wie beim Erhitzen eines Gemenges von chlorsaurem Kali mit Braunstein. Der Glanz des so dargestellten Copallacks ist ein sehr matter, wie überhaupt Copal an und für sich keinen brillanten Glanz besitzt; durch den mehrerwähnten Schmelzprocess scheint derselbe aber noch weiterhin beeinträchtigt zu sein, sodass die Lackirung ganz unansehnlich ausfällt und sich leicht abbröckelt. Will man nun schadhafte Stellen an lackirten Gegenständen mit dem ätherischen Copallack repariren, so muss derselbe einen dem alten auf den Gegenständen befindlichen Lack möglichst ähnlichen Glanz besitzen. Der Glanz wird den Lacken hauptsächlich durch Zusatz von Leinölfirniss ertheilt. In dem Maasse, als man den Zusatz des letztern steigert, erhalten die Lacke grössern Glanz und grössere Elasticität, wohingegen die Trockenfähigkeit in gleichem Maasse abnimmt. Soll eine Reparatur genau ausfallen, so muss natürlich der nöthige Zusatz von Leinölfirniss ermittelt werden. Bei Reparaturen von unbiegsamen Gegenständen wird man in den meisten Fällen ausreichen, wenn man dem ätherischen Copallack  $\frac{1}{4}$  von der Menge des angewendeten Copals guten Leinölfirniss, der mit der gleichen Menge Terpentinöl verdünnt ist, zusetzt. Bei biegsamen Gegenständen setzt man auf 3 Th. Copal 2 Th. Firniss und 3 Th. Terpentinöl zu. Zusätze von Firniss über diese Grenze hinaus heben die Vortheile des ätherischen Lösungsmittels selbstverständlich auf. Es ist praktischer, das Terpentinöl gleich dem Firniss zuzusetzen, als die zu lackirende Fläche damit zu bestreichen. Ob diese Firnisse dauerhaft sind, wird von der Entscheidung der Frage abhängen, ob die vorherige Schmelzung des Copals bis zu  $\frac{1}{4}$  Gewichtsverlust überhaupt ein Vortheil für die Copallacke ist. Violette <sup>2)</sup> hatte vor eini-

1) F. W. Breithaupt u. Sohn in Cassel verwenden schon seit längerer Zeit den mittelst Aceton dargestellten Copallack zum Ueberziehen feiner Metallstücke und sind sowol mit der Raschheit, womit die Arbeit von statten geht, wie auch mit der Güte des Lackes sehr zufrieden.

2) Jahresbericht 1862 p. 648; 1863 p. 651.



gen Jahren dieses Verfahren für Copal empfohlen. Die Sache ist nicht neu. In der ältern Literatur über Lackfabrikation werden zwei Vorschriften für Copallack angegeben. Die eine Vorschrift lautet: man erhitze den Copal so lange, bis er geschmolzen ist, unter öfterem Umrühren mit einem Stabe. Die Beendigung des Schmelzprocesses soll man daran erkennen, dass sich an dem zeitweilig aus der Masse gezogenen Stabe keine Klümpchen mehr bemerken lassen. Wenn das Gefäß nicht gar zu ungünstig construirt ist, destilliren in diesem Falle 20—25 Proc. ätherisches Oel über; man kann den Vorgang vielleicht passend damit bezeichnen, dass man sagt, der Copal schmilzt hier in seinem ätherischen Oele. Die zweite Vorschrift verlangt aber, dass man den Copal so lange erhitze, bis sich keine Dämpfe mehr bilden. Wird diese Vorschrift genau befolgt, so tritt ein erheblicher Gewichtsverlust ein, weil beim Zurückfließen von jedem Tropfen ätherischen Oeles an der Wand in die geschmolzene Masse von Neuem Dämpfe entstehen, bis das ätherische Oel abdestillirt ist, was nahezu  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  Gewichtsverlust entspricht. Der Copal muss hierzu so stark erhitzt werden, dass er in der Regel braun wird, was wol von einer beginnenden Verkohlung herrührt; während im erstern Falle die Farbe des Lackes weiß heller ausfällt. Es ist sehr schwer, über den Werth beider Methoden bezüglich der Dauerhaftigkeit der Lacke ein Urtheil zu fällen, weil nur jahrelang angestellte sorgfältige Versuche hierüber entscheiden können.

Wiederhold<sup>1)</sup>, welcher in den letzten Jahren eingehend und mit vielem Erfolg mit der Bereitung von Leinölfirnis sich beschäftigte, macht über den nämlichen Gegenstand weitere Mittheilungen. Bei der Herstellung eines guten Leinölfirnisses ist die Vorbereitung des Leinöls, ehe man zum eigentlichen Firnisssieden schreitet, nicht gleichgiltig. Schleim, welchen das rohe Leinöl enthält, ist erfahrungsgemäss dem raschen Trocknen hinderlich. Es ist deshalb eine wesentliche Aufgabe, die Verunreinigungen des Leinöls vor dem Kochen zu entfernen. Man bediente sich in früherer Zeit nicht selten der grob gestossenen und frisch ausgeglühten Buchenholzkohle, welche etwa im Verhältniss von 1 Pfd. auf 30 Pfd. Leinöl in letzteres gestreut und während 10—12 Tagen öfters umgerührt wurde. Hiernach wurde das Leinöl durch ein leinenes Tuch filtrirt. Rascher führt folgende Methode zum Ziele: Man bereitet sich eine Lösung von 1 Gewichtstheil trockenem Aetzkali (nicht Natron) in 100 Gewichtstheilen Wasser und schüttelt damit 100 Gewichtstheile Leinöl in einem geeigneten Gefässe tüchtig und anhaltend unter einander.

1) Wiederhold, Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1866 p. 765; Polyt. Centralbl. 1866 p. 959; Dingl. Journ. CLXXXI p. 159.

Beim ruhigen Stehenlassen bilden sich zwei Schichten, eine untere wässerige, welche so ziemlich alle Unreinigkeiten, Schleim u. s. w. aufgelöst oder suspendirt enthält, und eine obere Oelschicht, die durch Mischung mit der gebildeten Kaliseife ein weisses Aussehen erhalten hat (ein Leinöl-Dégras). Man zieht die untere wässerige Schicht ab und schüttelt alsdann in der vorigen Weise das Oel so lange mit Regen- oder Flusswasser, bis alle Seife aus demselben entfernt ist. Das auf diese Weise gereinigte Leinöl setzt man in flachen Gefässen, die, um das Hineinfallen des Staubes zu verhindern, passend mit dünnem Pergamentpapier überbunden werden, der Luft und Sonne ca. 14 Tage lang aus. Aus dem so vorbereiteten Oele wird nun auf folgende Weise der Firniss gekocht: Man füllt ein geräumiges Gefäss, Kessel u. s. w. mit  $1\frac{1}{2}$  Volumen Wasser und giesst 1 Volumen Leinöl auf dasselbe. Alsdann vermischt man sehr innig durch Reiben in einer Reibschale gleiche Theile Mennige, Bleiglätte und Bleizucker (essigsaures Bleioxyd), wägt davon  $\frac{1}{10}$  vom Gewichte des Leinöls ab und bringt die genannten Ingredienzen in ein leinenes Beutelchen. Dieses wird beim Kochen so in den Kessel gehängt, dass es nur im Oel, aber ja nicht im Wasser sich befindet. Das successive Einstreuen des Pulvers (nach Art der Bereitung des sogenannten Rembrandt'schen Firnisses) ist weniger empfehlenswerth. Unter diesen Vorsichtsmaassregeln wird der Apparat aufs Feuer gebracht und so lange erhitzt, bis das Wasser sich bis auf einen kleinen Rest als Dampf verflüchtigt hat. Der sich beim Kochen bildende Schaum wird sorgfältig entfernt, das Oel schliesslich vom Feuer genommen und nach Verlauf von 24 Stunden durch einen leinenen Beutel filtrirt. Vor dem Gebrauche lasse man den Firniss einige Zeit stehen, je länger, desto besser.

Dullo<sup>1)</sup> beschreibt die Darstellung von Leinölfirniss auf kaltem Wege. Die meisten der Angaben, die in der letzten Zeit gemacht worden sind, um auf kaltem Wege Firniss darzustellen, empfehlen die Anwendung des Manganoxyduls. Man erhält auf diese Weise recht gute Firnisse, aber trotzdem ist es nicht gelungen, dieselben in die Praxis einzuführen, weil die Maler und Anstreicher sich mit der grössten Hartnäckigkeit jeder Neuerung widersetzen und, befangen von Vorurtheilen, dem auf kaltem Wege bereiteten Firniss die Brauchbarkeit absprechen und nur gekochten Firniss anwenden zu können vorgeben. Trotzdem haben viele Versuche, welche im grössten Maassstabe vorgenommen wurden, zur Genüge dargethan, dass sie für

1) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1866 No. 22; Dingl. Journ. CLXXXI p. 151; Polyt. Centralbl. 1866 p. 959; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 265.



alle Anstreichzwecke, als da sind Facaden, Fussböden, Holz, Blech und Maueranstrich, der kalt bereitete Firniss ebenso gut trocknet und ebenso schnell hart wird, als der gekochte. Welche Veränderungen mit dem Oele vorgehen bei der Firnissbildung, ist noch nicht genügend bekannt. Wahrscheinlich wird durch das Kochen die absolute Ausscheidung aller Schleim- und Wassertheile bewirkt, während andererseits durch das hinzugefügte Bleioxyd eine geringe Verseifung eintritt, deren eigentlichen Zweck und Einfluss auf die Trockenfähigkeit man noch nicht genau kennt. Jedenfalls scheint es zur Bildung von Firniss nothwendig, dass absolut aller Schleim aus dem Oel entfernt wird. Dieses bewirkt das Manganoxýdul auf kaltem Wege nicht vollständig und deshalb haben alle auf diese Weise dargestellten Firnisse noch unverändert den Geruch und den Charakter des Oeles.

Die absolut vollständige Abscheidung des Schleims gelingt am besten auf folgende Weise: Man giesst in einen rein geschauerten kupfernen Kessel 5 Ctr. Leinöl, schüttet dazu 15 Pfd. Braunstein und 15 Pfd. starke Salzsäure und rührt mit einem Spatel, der mit Zinkblech beschlagen ist, um. Schon nach einer Viertelstunde ist das Oel vollständig gebleicht und man kann die Firnissbildung dann eigentlich als beendet ansehen; es scheint aber vortheilhafter, die Einwirkung zwei Stunden dauern zu lassen, weil die Trockenfähigkeit des Firnisses dadurch etwas befördert, wenn gleich die Farbe des Firnisses wieder etwas dunkler wird. Das auftretende Chlor zerstört allen Schleim und allen Farbstoff und, erst nachdem dieses geschehen ist, nimmt es dem Oel etwas Wasserstoff, wodurch Ausscheidung des Kohlenstoffs, also Bräunung des Oels, eintritt. Diese Bräunung ist indessen keine beträchtliche, da die Färbung des Firnisses, der zwei Stunden hindurch der oben erwähnten Einwirkung ausgesetzt bleibt, gleich ist der von Madeira. Wenn man Schwefelsäure, die etwas verdünnt ist, statt Salzsäure anwendet, so wird die Färbung bedeutend dunkler und der Firniss wird, selbst abgesehen von der Farbe, schlechter. Von Chlorentwicklung riecht man während der ganzen Operation gar nichts. Die Anwendung des kupfernen Kessels und des Zinkspatels ist nicht durchaus nothwendig, aber sie ist vortheilhaft, weil der elektrische Strom die chemische Einwirkung kräftig unterstützt und der Firniss dadurch wesentlich verbessert wird. Man erhält auch Firniss, wenn man die Operation in irgend einem beliebigen andern Gefäss vornimmt, aber das Produkt ist sowohl in Rücksicht auf Farbe, wie auf Trockenfähigkeit nur ein sehr mässiges zu nennen. Das Zink wird bei der ganzen Operation nur sehr wenig angegriffen, ebenso das Kupfer; auffallend ist die Erscheinung, dass Mohnöl, in derselben Weise behandelt, das Kupfer sehr bedeutend angreift, d. h. löst; bei Leinöl ist dieses nicht der Fall. Das Zink wird nur in dem Falle angegriffen,

wenn man einen starken Ueberschuss von Salzsäure anwendet, was, nebenbei bemerkt, überflüssig ist. Wenn die Einwirkung im Kessel beendet ist, wird der Inhalt in ein grosses Fass gepumpt, um sich abzusetzen, was über Nacht vollkommen geschieht. Das Fass hat zwei Abzugshähne, den einen 2 Fuss über dem Boden, von wo der klare Firniss abgezapft wird, und den anderen unmittelbar über dem Boden, durch welche der gut aufgerührte Bodensatz abgelassen wird. Eine Neutralisation des Säureüberschusses ist nicht nothwendig, da alle Säure sich vollständig abscheidet. Der klare Firniss enthält etwas Manganchlorür gelöst, denn wenn man denselben mit etwas Sodalösung schüttelt, fällt das kohlen saure Manganoxydul heraus. Der klare, sehr dünnflüssige Firniss ist unmittelbar zum Gebrauch fertig, während der Bodensatz zu Glaserkitt verarbeitet werden kann. Noch ist hervorzuheben, dass deutsches Leinöl sich für diese Operation am besten eignet; sehr viel weniger das russische, am wenigsten das englische. Der Firniss aus deutschem Leinöl wird vorzüglich in allen Eigenschaften, so dass ihm kaum ein anderer Firniss an die Seite gestellt werden kann.

So viel bekannt, sagt Jacobsen<sup>1)</sup>, hat man Anilinfarbstoffe bisher auf zweierlei Art zu Firnissfarben präparirt: erstens, indem man in spiritüösen Lösungen derselben Harze auflöste, Farbstoff und Harz daraus durch Wasser ausfällte und den Niederschlag mit einem indifferenten weissen geeigneten Körper (Zinkoxyd, schwefelsaurem Baryt) und der nöthigen Firnissmenge zusammenrieb; zweitens, indem man mit Anilinfarben gefärbte Stärke mit Firniss mischte. Die nach erster Methode bereiteten Farben kennt Verf. nur von Hörensagen, die letzteren lassen, was Lebhaftigkeit und Feuer anbetrifft, nichts zu wünschen übrig, bieten aber der technischen Behandlung Schwierigkeiten, namentlich wo es gilt, ganz feine Haarstriche und Zeichnungen wiederzugeben, indem sie sich leicht in die Winkel des Schriftgusses setzen und den Druck unrein erscheinen lassen (sie „patzen“). Mit diesen Farben gedruckte breitere Buchstaben zeigen auch, bei näherer Besichtigung, keine homogene Farbfläche, vielmehr erscheint die Farbe körnig und klecksig, an den nicht gefärbten Stellen schimmert das Papier weiss hindurch. Dies rührt wahrscheinlich von dem zu grossen Körper der einzelnen Stärkekörnchen und vielleicht auch davon her, dass die gefärbte Stärke in nicht gehöriger Trockenheit mit dem Firniss verrieben wurde. Auf folgende Weise erhält man Firnissfarben, welche diesen Uebelstand nicht zeigen, indem sie als wirkliche Auflösungen der Anilinfarben im

1) Jacobsen, Chem.-techn. Repertorium 1865 2. Halbjahr p. 51; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 124.



Buchdruckerfirniß anzusehen sind und keine mechanisch angeriebenen festen Körper enthalten. Schon früher hat Verf. die Färbung von Fetten und Oelen mit Anilinroth beschrieben, auf analoge Weise kann man auch hier mit allen Anilinfarben, welche Basen enthalten, verfahren. Man stellt sich letztere aus Fuchsin, röthlichem und bläulichem Anilinviolett, roth- und grünstichigem Anilinblau, Anilinorange (Chrysanilin), Anilingrün etc. auf bekannte Weise durch Digestion der käuflichen Farben mit der wässerigen Lösung eines Alkali und Auswaschen des Rückstandes dar und trägt die sehr gut ausgetrockneten Basen in Oelsäure ein. Von letzterer nimmt man etwas weniger als das gleiche Gewichtsquantum der Anilinfarbbase. Man muss die möglichst fein zerriebene Base portionenweise in die Oelsäure eintragen und jedesmal so lange verrühren, bis erstere völlig sich gelöst und keine Klümpchen zu bemerken sind. Die Oelsäure darf beim Zusammenreiben mit Rosanilin nicht erwärmt werden, weil sie sehr reducirend wirkt und die Farbe dadurch schmutzig violett ausfallen würde; bei Anilinviolett und Anilinblau kann man die Auflösung durch Erwärmen im Wasserbad unterstützen. Hierbei muss er bemerken, dass man aus käuflichem, in Wasser löslichen Anilinblau durch Behandlung mit einem Alkali nach üblicher Art die Basis desselben (Triphenylrosanilin) nicht erhält. — Die ölsauren Verbindungen der Anilinfarben stellen, wie oben bereitet (es ist natürlich noch ein Ueberschuss von Oelsäure vorhanden), extrakt dicke, mit dem den resp. Anilinfarben eigenthümlichen schillernden Käferflügelglanz versehene Massen dar, in welche man nun den möglichst stark eingedickten bleifreien Steindruckfirniß (ein solcher wird in Berlin von Ed. Sarre fabricirt) nach und nach unter beständigem Umrühren fließen lässt. Die Qualität des Firnisses richtet sich nach der gewünschten Intensität der fertigen Farbe. Die so erhaltenen Druckfarben lassen sich sehr gut verdrucken, stehen aber an Feuer dem mit Stärkefarben bereiteten Firniß etwas nach. Einer ausgedehnteren Verwendung steht allen Anilinfirnißfarben deren geringe Widerstandsfähigkeit gegen das Sonnenlicht hindernd im Weg, dagegen werden sie zu Etiquetten, Plakaten, Rechnungen etc. sicher noch mehr als bisher Anwendung finden. Nach allen Beobachtungen, die er gemacht, werden Anilinfarben in Verbindung mit freien oder gebundenen Fettsäuren ganz bedeutend rascher im Sonnenlicht verändert, als wenn sie auf Eiweiss oder Geweben fixirt oder ihre Lösungen auf gewöhnliches Papier gestrichen und der Sonne exponirt waren. Im zerstreuten Licht, sowie im Dunkeln (z. B. Druckproben in Mappen) halten sich aber auch die Firnißfarben gut, nur darf der angewandte Firniß nicht etwa bleibaltig sein. Den meisten Widerstand gegen das Licht bietet erfahrungsmässig das Chromviolett; vielleicht dass auch seine ölsaure

Verbindung, wie angegeben zur Firnisfarbe verarbeitet, den Vorzug vor den vielen anderen käuflichen, untereinander in Zusammensetzung und Bereitung verschiedenen Anilinvioletts verdient.

D. S. Price<sup>1)</sup> stellte Versuche an über die Wirkung des Lichtes auf Schwefelblei, mit Bezug auf das Conserviren der Gemälde, aus welchen die (schon von Schönbein<sup>2)</sup> gefundene) Thatsache folgt, dass die Gemälde in ihren hellen Partien in dunklen Räumen sich schwärzen, durch Einwirkung des Lichtes ihre ursprüngliche Farbe aber wieder annehmen.

Ziurek<sup>3)</sup> empfiehlt rohes Rüböl als Schmiermaterial. Da dieses Oel aber bei 2—4 ° C. erstarrt, so wird es im Winter leicht fest. Diese für die Anwendung störende Eigenschaft verliert es, wenn es mit rektificirtem Petroleum versetzt wird, welches erst bei — 27 ° C. starr wird. Man erhält durch Mischung von

95 Proc. Rüböl und	5 Proc. Petroleum ein bei	8— 9° C.
90 " " " 10 " " " "		10—12° "
85 " " " 15 " " " "		15—16° "
80 " " " 20 " " " "		19—20° "

erstarrendes Schmiermaterial. Andere minder leicht festwerdende Stoffe haben folgende Erstarrungspunkte: Aether unter 50 °, Alkohol unter 160, Ammoniak bei 75, Leinöl bei 28, Mohnöl bei 29, Olein und Thran bei 12, Terpentinöl bei 27, Photogen aus Steinkohlen bei 37, desgl. aus Braunkohlen bei 29, Steinkohlentheeröle je nach dem Naphthalingehalt bei 1—15, Solaröle je nach ihrem Paraffingehalt bei 2—16, rohes persisches Steinöl bei 39, canadisches Petroleum bei 11, virginisches Petroleum bei 15, rektificirtes Petroleum, hell bei 27, dunkel bei 21 und letztes Produkt bei 11 ° C. Aether als Zusatz zum Rüböl ist zu theuer und feuergefährlich, Lein- und Mohnöl trocknen leicht ein und werden schmierig, Olein greift das Metall an, Terpentinöl ist theuer und verharzt bald, Steinkohlen-, Theer- und Solaröle erstarren zu leicht, rohe Steinöle sind feuergefährlich.

Courcier<sup>4)</sup> beschreibt einen Schmierapparat mit selbstthätiger Wirkung.

1) D. S. Price, Journ für prakt. Chemie XCVI p. 476.

2) Journ. für prakt. Chemie LI p. 267.

3) Ziurek, Organ für die Fortschritte des Eisenbahnwesens 1865 p. 149; Berg- u. hüttenm. Zeit 1866 p. 312.

4) Courcier, Bullet. de la société industr. de Mulhouse, 1866 Avril p. 199; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1104.



## Leim.

Flüssigen Leim<sup>1)</sup>, welcher ganz vorzüglich zum Leimen aller nur denkbaren Gegenstände, selbst von Porcellan, Glas, Perlmutter, angewendet werden kann, stellt L. Knafl<sup>2)</sup>, da der mit Essig- oder Salpetersäure erzeugte weniger tauglich sei, auf folgende Weise dar: 3 Theile Leim, in Stücke zerschnitten, werden mit 8 Theilen Wasser übergossen und einige Stunden stehen gelassen, sodann  $\frac{1}{2}$  Theil Salzsäure und  $\frac{3}{4}$  Theile Zinkvitriol zugesetzt und 10 bis 12 Stunden lang einer Temperatur von 80 — 85° C. ausgesetzt. Der Leim gelatinirt dann nicht mehr, wird durch Absetzenlassen, wenn nöthig, weiter gereinigt und ist zu allen Zwecken vorzüglich gut verwendbar.

Der Chemiker C. Puscher<sup>3)</sup> (in Nürnberg) hat nach Mittheilungen im dortigen Gewerbeverein Glycerin als Zusatz zu Leim verwendet. Wird guter thierischer Leim mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Glycerin vermischt, so verliert er die bei den meisten seiner Anwendungen so unangenehme Sprödigkeit nach dem Trocknen, welche zum Springen und Reissen der damit überzogenen und verbundenen Gegenstände führt. Puscher hat diesen Leim als Unterlage für Leder, zur Darstellung einer künstlichen Knochenmasse, einer Masse für Globen, zum Geschmeidigmachen von Pergament- und Kreidepapier, in der Buchbinderei etc. angewendet; bei Polituren, bei denen der Glycerinleim mit Wachs versetzt und mit Zinkgelb als Untergrund zum Auflegen von Anilinroth angewendet war, übertraf die rothe Farbe alle bisher gebräuchlichen rothen Töne. Der Glycerinleim theilt auch verschiedene Eigenschaften mit dem Kautschuk, so die des Lösens von Bleistiftstrichen auf Papier. Ein aus Stärkekleister, Glycerin und Gyps hergestellter Kitt behält dauernd seine Plasticität und Klebrigkeit und empfiehlt sich daher besonders zum Lutiren chemischer Apparate und als Bindemittel bei Pflastern zu pharmaceutischen Zwecken.

Carey Lea<sup>4)</sup> beschreibt die Reaktionen der Gelatine und hebt hervor, dass ein Stück davon in eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd getaucht, eine intensiv rothe Färbung annehme und sich endlich darin zu einer schön roth gefärbten Flüssig-

1) Jahresbericht 1855 p. 361, 362; 1856 p. 366; 1864 p. 603.

2) L. Knafl, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 448; Dingl. Journal CLXXXI p. 239; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1294; Polyt. Notizbl. 1866 p. 270.

3) C. Puscher, Dingl. Journ. CLXXXI p. 158; Polyt. Centralbl. 1866 p. 683; Polyt. Notizbl. 1866 p. 207; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 76.

4) Carey Lea, American Journ. of science and arts 1865 XI p. 118; Dingl. Journ. CLXXX p. 484; Polyt. Notizbl. 1866 p. 158.

keit löse. (Es ist bekannt, dass das Millon'sche Reagens alle Proteinkörper und leimgebenden Gewebe schön roth färbt. Diese Färbung ist von mir in der Hornverarbeitung<sup>1)</sup> und zum Roth- und Schwarzfärben der Seide und zum Erschweren derselben<sup>2)</sup> benutzt worden. W.)

### Kitt.

R. Böttger<sup>3)</sup> empfiehlt eine zum Abformen von Münzen, Medaillen u. dergl. sich ganz vortrefflich eignende Masse, die wegen ihrer Eigenschaft selbst von den stärksten Säuren nicht angegriffen zu werden, auch noch zu anderweiten technischen Verwendungen sich nützlich erweisen dürfte. Man erhält dieselbe, indem man geschmolzenem dünnflüssigem Schwefel circa gleichviel sogenannte Infusorienerde (Kieselsäurehydrat) wie solche in der Lüneburger Haide, ferner auf dem Vogelsberge in der Gegend von Herbstein sich vorfindet, mit etwas feinem Graphit untermischt, incorporirt. Trägt man von dieser über einem gewöhnlichen einfachen Bunsen'schen Gasbrenner in Fluss gebrachten Masse mit einem Spatel oder Löffel eine hinreichende Quantität behende auf eine Münze oder Medaille auf, so erhält man nach dem (meist sehr schnell erfolgenden) Erkalten einen Abdruck von ausserordentlich grosser Schärfe. In Folge des Graphitgehalts dieser Masse sieht man die abzuformenden metallenen Gegenstände nicht unscheinbar werden oder erblinden, wie dies bekanntlich bei Benutzung der unter dem Namen Zeïodelit<sup>4)</sup> bekannten Masse so häufig der Fall ist.

C. Scheibler<sup>5)</sup> stellt einen Kitt für Glas, Porcellan, Holz und Metall auf folgende Weise dar. Ueber freiem Feuer, in einem eisernen Gefässe, schmelzt man zuerst 1 Theil Wachs, giebt dann 2 Theile zerschnittene gereinigte Gutta-Percha hinzu, bis unter beständigem Umrühren sich dieselbe mit dem Wachs zur homogenen Masse vereinigt, und fügt endlich noch 3 Theile Siegelack hinzu. Wenn Alles geschmolzen und gleichmässig verrührt ist, giesst man die Masse auf einen benetzten Stein aus und befördert die innige Vermischung ihrer Bestandtheile schliesslich noch durch Malaxiren der halb erkalteten

1) Dingl. Journ. CXXX p. 412.

2) Jahresbericht 1856 p. 300.

3) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1866 p. 29; Polyt. Centralbl. 1866 p. 407; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 88.

4) Jahresbericht 1860 p. 553; 1864 p. 616.

5) C. Scheibler, Dingl. Journ. CLXXX p. 492; Polyt. Centralbl. 1866 p. 891; Polyt. Notizbl. 1866 p. 160; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 118.



Masse mit den befeuchteten Fingern. Der in Stangen ausgerollte Kitt wird natürlich heiss aufgetragen.

Th. Schwartz<sup>1)</sup> empfiehlt Kitten, die noch härter seien als die von Jünemann<sup>2)</sup> angegebenen. Der eine besteht aus einem Gemenge von Leimpulver, Eisenfeile, Braunstein, Kochsalz und Borax, der andere aus Braunstein und Zinkweiss, ersterer wird mit Wasser angerührt, letzterer mit Wasserglaslösung.

W. Stammer<sup>3)</sup> empfiehlt als Kitt für Metall ein teigähnliches Gemenge von Stärkemehl mit concentrirter Zinkchloridlösung, wenn es sich um das vorläufige Zumachen kleiner Risse und Löcher in Metall handelt. Dieser Kitt wird bald hart, jedoch nicht unter Wasser.

R. Jacobsen<sup>4)</sup> empfiehlt folgende Anstrichfarbe. 50 Th. Leim in einer Mischung von 2 Th. Natronlauge (von 1,34 spec. Gew.) gelöst, die Lösung mit 50 Th. Wasserglaslösung und Zinkoxyd, bis zur Breiconsistenz versetzt. Mit dem Brei wird das Holz-, Metall- oder Mauerwerk 1 oder 2 Mal angestrichen, und der Anstrich nach dem Ueberpinseln mit einer Chlorzinklösung von 10 Proc. überstrichen.

### Kautschuk und Guttapercha.

Den früheren Mittheilungen A. W. Hofmann's<sup>5)</sup> und Spiller's<sup>6)</sup> über die Veränderungen, welche die Guttapercha erleidet, schliessen sich neue Beobachtungen W. A. Miller's<sup>7)</sup> an. Durch eine grosse Anzahl von Analysen der Guttapercha, die zur Umkleidung von Telegraphenkabeln gedient hatte, und theils gesund geblieben, theils angegriffen war, ist der Verf. zu dem Resultat gelangt, dass die Veränderung in einer Oxydation besteht. Alles was der Oxydation entgegen wirkt, ist ein Schutzmittel für die Gutta. Am besten hält sie sich völlig unter Wasser getaucht und ganz besonders unter Seewasser. Abwechselndes Verfeuchten und Trocknen, nament-

1) Th. Schwartz, Leipziger Blätter für Gewerbe I p. 132; Dingl. Journ. CLXXXI p. 336; Polyt. Centralbl. 1866 p. 891; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 128.

2) Jahresbericht 1865 p. 690.

3) W. Stammer, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure X p. 339; Dingl. Journal CLXXXI p. 335.

4) R. Jacobsen, Dingl. Journ. CLXXXII p. 485; Polyt. Notizbl. 1866 p. 350; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 456.

5) Jahresbericht 1860 p. 543.

6) Jahresbericht 1865 p. 690.

7) W. A. Miller, Journ. of the chem. Society (2) 1865 p. 273; Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 380; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 177.

lich am Sonnenlicht, hat eine schnelle Zerstörung zur Folge, indem die Gutta brüchig, zerreiblich und harzig wird. Dabei nimmt sie allmählig an Gewicht zu, ebenso an Löslichkeit in Alkohol und verdünnten Alkalien. Ein Antheil aber bleibt immer unverändert. Die reine weisse Guttapercha bildet eine poröse milchweisse Masse, die sich völlig in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Guttapercha löst. Sie besteht aus  $C_{40}H_{30}$ .

		Berechnet
C	88,96	88,88
H	11,04	11,12

Bei  $100^0$  wird sie weich, schmilzt aber nicht, verliert eine Spur Wasser und absorbiert allmählig Sauerstoff, wodurch sie braun, brüchig und harzig wird. Die Gewichtszunahme beträgt etwa 5 Proc. Der oxydirte Antheil ist unlöslich in Benzol, und wenn er von unveränderter Gutta befreit ist, enthält er bisweilen 25 Proc. Sauerstoff. Die käufliche Guttapercha des Handels enthält dieses Oxydationsprodukt bis zum Betrage von etwa 15 Proc. in Gestalt eines weichen Harzes. Ihre Zusammensetzung ist in 100 Theilen

Reine Gutta	. . .	79,70
Weiches Harz	. . .	15,10
Vegetabilische Faser	. . .	2,18
Feuchtigkeit	. . .	2,50
Asche	. . .	0,52

Bei  $100^0$  getrocknet besteht sie nach Abzug der Asche aus

Kohlenstoff	. . .	84,66
Wasserstoff	. . .	11,15
Sauerstoff	. . .	4,19

Sie schmilzt bei  $100^0$ , löst sich bis auf wenige Flocken faseriger Masse in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether und giebt an Alkohol etwas weiches Harz ab, welches aus

76,15	Kohlenstoff
11,16	Wasserstoff
12,69	Sauerstoff

besteht. Die aus der Benzollösung durch Alkohol ausgefällte reine Gutta enthält nur 0,74 Proc. Sauerstoff, wahrscheinlich aus ein wenig Verunreinigung vom Harze anhängend. Käufliche Guttapercha kann man mit wenig Veränderung Jahre lang aufbewahren, sowol in Wasser wie in Luft, wenn nur das Licht ausgeschlossen ist. Wenn Guttapercha in gekochtes oder ungekochtes Leinöl, schwedischen Theer oder Kohlentheer eingetaucht ist, so bleibt sie unverändert (wenigstens während 9 Monaten), aber die Theile, welche aus der Flüssigkeit heraus ragen, werden brüchig und verlieren ihre Textur. Die Telegraphen-



kabel, welche bis zu 7 Jahre lang völlig unter Wasser gelegen, enthielten die Guttapercha ihrer Umkleidung unverändert; bei denjenigen aber, welche in Erde versenkt waren, hatte sich die Guttapercha mehr oder weniger in eine zerreibliche Masse verwandelt, in dem Maasse, wie die Bildung des Harzes zugenommen hatte. Dieses letztere löste sich nicht in Aether, nur spärlich in Benzol, aber leicht in heissem Alkohol und verdünnten Alkalien.

Nach Seely<sup>1)</sup> geschieht das Vulkanisiren des Kautschuks durch Licht eben so gut als durch Wärme. Mengt man Kautschuk mit Schwefel innig und exponirt das Gemenge dem Lichte, so geht eine Verbindung beider vor sich, während im Dunkeln keine Veränderung eintritt.

Fr. Marquard<sup>2)</sup> stellt eine weisse Kautschuk- und Guttaperchamasse, die in Formen gepresst werden kann, dadurch dar, dass er das Gummi in 2 Th. Chloroform löst, die Lösung mit Ammoniakgas bleicht, dann durch Schütteln mit Wasser das Chloroform abscheidet, welches in geeigneter Weise condensirt wird. Das gereinigte und gebleichte Gummi wird in etwas Chloroform gelöst und der so erhaltene Teig mit Kalkphosphat oder Zinkoxyd gemengt etc.

### Holzconservation.

Das *London Journal of arts*<sup>3)</sup> giebt einen Bericht über die Dauerhaftigkeit der nach Bethell's Verfahren<sup>4)</sup> mit Kreosot imprägnirten Eisenbahnschwellen, welcher sehr zu Gunsten dieses Verfahrens spricht. Kuhlmann<sup>5)</sup> berichtet über das von Boboeuf zum Conserviren von Holz etc. in Anwendung gebrachte carbolsaure Natron (*phenate de soude*), was indessen in Deutschland, Dank den Bemühungen von H. Vohl<sup>6)</sup> und A. längst bekannt ist<sup>7)</sup>. De Lapparent<sup>8)</sup> beschreibt einen zum oberflächlichen Verkohlen des Holzes (besonders der Telegraphenstangen) verwendbaren Ankohlungsapparat.

1) Seely, *Dingl. Journ.* CLXXIX p. 87; *Bullet. de la société chim.* 1866 Dec. p. 507.

2) Fr. Marquard, *Chemical News* 1866 No. 359 p. 191.

3) *London Journ. of arts* 1866 March p. 180; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 310.

4) Jahresbericht 1865 p. 696.

5) *Bullet. de la société de Mulhouse* XXXVI p. 299; *Dingl. Journal* CLXXXII p. 311.

6) Jahresbericht 1857 p. 443; 1858 p. 568.

7) Vergl. Ramdohr unter *Gasbeleuchtung*.

8) De Lapparent, *Annal. télégraphiques* 1865 VIII p. 581; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 43.

C. Wittstein<sup>1)</sup> suchte die Frage zu beantworten, ob das zum Imprägniren von Holz verwendete Kupfervitriol<sup>2)</sup> eine Aenderung in seiner Constitution erfahre. 1000 Th. Lösung mit 15 Th. Kupfervitriol enthalten 4,75 Th. Kupferoxyd und 4,79 Th. Schwefelsäure; nachdem sie einmal durch das Holz gedungen war, enthielt sie in 1000 Th. 2,62 Th. Kupferoxyd und 3,52 Th. Schwefelsäure; es hatte sich also das Kupferoxyd um beinahe die Hälfte, die Schwefelsäure aber nur um  $\frac{1}{4}$  verringert und musste daher im Holz ein basisch schwefelsaures Salz geblieben sein, während ein saures Salz wieder abfloss. Bei der Imprägnation dringt aus dem Holze fortwährend Harz, dessen zurückgelassene leere Räume ohne Zweifel sofort von dem basisch schwefelsauren Kupferoxyd eingenommen werden; vielleicht bildet auch ein kleiner Theil Harz mit einer Portion Kupferoxyd ein unlösliches Resinat.

Jünemann<sup>3)</sup> theilt seine Erfahrungen über Holzconservirung mit.

---

1) C. Wittstein, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 258.

2) Vergl. die Arbeiten über den nämlichen Gegenstand von Ch. König, Jahresbericht 1860 p. 555, und von Wetz, Jahresbericht 1862 p. 653.

3) Jünemann, Zeitschrift des österreich. Ing.-Vereins 1866 p. 74; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 175.



## VIII. Gruppe.

# Leucht- und Heizstoffe.

### a) *Beleuchtung.*

#### Talg und fette Säuren.

L. Danckwerth<sup>1)</sup> berichtet über das Verhalten der Metalle der Destillirapparate für fette Säuren. Derselbe fand nämlich, als er in einem kupfernen Kessel von sehr langen geraden Seitenwänden zur Sicherheit die Seiten im Innern der Länge und Quere nach durch starke Messingstangen mittelst Stehbolzen verbunden hatte, dass nach sechs Monaten die messingenen Verbindungsstangen viel mehr angegriffen waren, als das Kupfer. Um zu untersuchen, ob etwa eine der Fettsäuren ein Metall mehr angreife, als das andere, hing er an der obern Wölbung im Innern des Kessels ziemlich in der Mitte gleich dicke, polirte, 18 Centim. lange Stangen von Stabeisen, Kupfer und Messing auf; nach zweimonatlichem Gebrauch des Kessels zeigte sich das Messing am meisten, das Kupfer weniger, das Eisen am wenigsten angegriffen. Als er diesen Versuch in einem Eisenblechkessel wiederholte, der blos Oleinsäure destillirte, fand er, dass das Messing hier ungewöhnlich schnell angegriffen wurde, sowie dass die Kühlapparate, welche die Oleinsäure verdichten, namentlich die dort angebrachten Messingtheile mehr benachtheiligt werden, als diejenigen, welche zur Aufnahme der festeren Fettsäuren dienen. Bei einem Kupferkessel, in dem ein Jahr lang nur Oleinsäure destillirt worden war, zeigte sich eine 8 Millimeter dicke Schwimmerstange aus dem besten Messing in eine Kupferstange umgewandelt, welche im Innern einen 1 Millimeter starken, äusserst biegsamen Messingdraht enthielt; das denselben um-

1) L. Danckwerth, Dingl. Journ. CLXXIX p. 313; Polyt. Centralbl. 1866 p. 479; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 95.

gebende, frei gewordene Kupfer war porös, körnig, schwammartig. Es hatte daher die Oleinsäure alles in dem Messing enthaltene Zink aufgezehrt; die zur Führung des Schwimmers dienenden 0,015 Meter dicken, ursprünglich gut polirten Eisenstäbe sahen einem lose gewundenen Tau ähnlich, waren also auch von der Oleinsäure angegriffen worden. Nach allediesem greift also die Oleinsäure die Destillationsapparate am meisten an, indem sie vorzugsweise auf die Metalle einwirkt, welche die Eigenschaft haben, in Gegenwart von Säuren das Wasser zu zersetzen.

P. Bolley<sup>1)</sup> (unter Mitwirkung von Borgmann aus Wiesbaden) lieferte Beiträge zur chemischen Technologie der Fette. Während die moderne Stearinsäurefabrikation sich hauptsächlich um das Verhalten der fetten Säuren in höherer Temperatur — ihre Destillirbarkeit — dreht und obsehon seit Jahren unermessliche Mengen der fetten Säuren und Neutralfette der Destillation unterworfen worden sind, so ist doch keineswegs eine zuverlässige Angabe über die Flüchtigkeit der Oelsäure und die Produkte der Destillation vorhanden, im Gegentheil alles darüber von Gottlieb<sup>2)</sup>, Varrentrapp<sup>3)</sup> und Bromeis<sup>4)</sup> Veröffentlichte sehr widerspruchsvoll. Um nun die Fragen einer Beantwortung näher zu bringen, ob die Oelsäure flüchtig oder ohne Zersetzung nicht destillirbar sei, welche Eigenschaften das Destillirungsprodukt habe, ob diese ganz genau zusammentreffen mit denen der Oelsäure vor der Destillation, ob sich noch andere Produkte bilden und von welcher Beschaffenheit, und ob namentlich feste Säuren gebildet werden, haben P. Bolley und Borgmann zahlreiche Versuche angestellt. Bei Destillation ohne Wasserdampf wurden auch bei sehr sorgfältig geführter Heizung der Retorte theils brennbare Gase und neben wenig saurem wässerigen Destillationsprodukt obenauf ein öliges erhalten, das schon weitgehende Zersetzung der Oelsäure verrieth. Da hierbei auch grössere Mengen des Materials, in zu Vielerlei zerfallend, wenig Ausbeute an bestimmten gut charakterisirten Produkten gaben, so wurde die Destillation in einem Strome überhitzten Wasserdampfes versucht. Dabei ergab sich, dass die Oelsäure im Wasserdampfstrom

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 27; Monit. scientif. 1866 p. 226; Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 159; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 186; Dingl. Journ. CLXXIX p. 463; Hess, Gewerbebl. 1866 p. 412; Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 No. 46 p. 718; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 411; Chem. Centralbl. 1866 p. 346; Polyt. Centralbl. 1866 p. 737; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 155.

2) Annal. der Chemie u. Pharm. LVII p. 33.

3) Annal. der Chemie u. Pharm. XXXV p. 196.

4) Annal. der Chemie u. Pharm. XLII p. 55.



von  $250^{\circ}$  C. unzersetzt überdestillirt und dass die Bildung fester Körper, neutraler und saurer, in der destillirten Säure nur dann stattfindet, wenn die Destillation bei höherer Temperatur vollzogen wird. Hieran knüpfen sich mehrere praktische Folgerungen. Die käufliche, durch sogenannte saure Verseifung und Destillation gewonnene Oelsäure wird zur Darstellung von Natronseifen von den Seifensiedern ganz verworfen und ist deshalb weit billiger, als die durch Kalkverseifung bei der Stearinsäurefabrikation erhaltene; nach Stas kann die aus destillirter Oelsäure dargestellte Sodaseife nicht so viel Wasser zurückhalten, wie die mit durch Kalkverseifung gewonnener Oelsäure dargestellte; nach Buff besitzt die destillirte Oelsäure einen scharfen, unangenehmen Geruch und hat die Kaliseife nicht die Fähigkeit, sich in alkalischer Lauge aufzulösen. Dies Alles ist aber nur der Fall, wenn die Oelsäure bei zu hoher Temperatur destillirt wurde; bei  $250^{\circ}$  C. destillirte würde zu diesen Bemängelungen nicht Anlass geben können. Es fragt sich nun, ob Dampfstrom und eine Temperatur von  $250^{\circ}$  C. ausreichen, die schon durch Schwefelsäure ausgeschiedenen fetten Säuren sämmtlich zu verflüchtigen, d. h. ob Stearinsäure und Palmitinsäure nicht eine höhere, die Zersetzung der Oelsäure bedingende Temperatur bedürfen; fraglich ist auch, ob die durch Schwefelsäure von Glycerin getrennte Oelsäure nicht schon verändert wurde, sodass sie sich anders verhält, als die durch basische Verseifung gewonnene. Schwerlich ist zu erwarten, dass die Temperatur, welche nöthig ist, um ölsaure Glyceride im Dampfstrom, ohne vorhergegangene saure oder basische Verseifung beim Betrieb im Grossen vollkommen zu spalten, so niedrig gehalten werden kann, dass die Oelsäure sich nicht zersetzt; doch ist dies noch keineswegs eine entschiedene Sache und Versuche nach dieser Richtung werden wol nicht ausbleiben. Der Hauptvorzug des Destillationsverfahrens vor der Kalkverseifung wird bei der Stearinsäurefabrikation in der Vermehrung der starren fetten Säuren und entsprechender Verminderung der flüssigen gesucht. Diese Meinung mag daher rühren, dass die starren Säuren nach der Kalkverseifung stets zu einem gewissen Theil in der flüssigen Oelsäure gelöst bleiben, während sie aus dem Destillat, worin ein grosser Theil der Oelsäure zersetzt ist, sich vollkommener abscheiden; ausserdem darf wol angenommen werden, dass die Ausscheidung starrer Körper in verstärktem Maasse auftritt, wenn bei noch höherer Temperatur als  $300-320^{\circ}$  C. destillirt wird. Zu den sauren, starren, fetten Säuren, die nicht in grösseren Mengen erhalten wurden, da die Destillation auf möglichste Vermeidung der Zersetzung eingerichtet war, erhielten Bolley und Borgmann noch unverseifbare feste fette Kohlenwasserstoffe, und auch diese tragen gewiss etwas zur Vermehrung der Ausbeute an festen Fetten bei.

Die wiederholt ventilirte Frage über die Umwandlung der

Oelsäure in Palmitinsäure<sup>1)</sup> ist von Fr. Jünemann<sup>2)</sup> von Neuem aufgenommen worden. Er sucht das Problem auf folgende Weise zu lösen: In den Deckel einer hölzernen Kufe werden mehrere Gefässe von Steinzeug so eingesetzt, dass sowol der Deckel an die Kufe, als auch die Gefässe an den Deckel dampfdicht schliessen; am Boden der Kufe kommt ein eisernes Schlangenrohr zu liegen, welches den Dampf zuführt. Man giebt nun die Oelsäure mit 10 Proc. gewöhnlicher Salpetersäure gemischt, in die Steinzeuggefässe, lässt durch das Rohr Dampf, am besten überhitzten, in die Kufe einströmen, erhitzt dadurch die Oelsäure auf 100° C. und setzt dann nach und nach 1 Proc. feingepulvertes Stärkemehl zu. Es entsteht ein starkes Schäumen, die Masse wird unter Umrühren eine Stunde lang auf der gleichen Temperatur erhalten, hierauf in eine andere Kufe übergeschöpft und mit reichlichem Wasser mittelst Dampf ausgekocht. Die Oelsäure muss dann in eine feste, hellgelbe, bei 45° C. schmelzende Masse (Elaidinsäure) umgewandelt sein. Man giebt nun die Elaidinsäure mit gleichen Theilen Kalkhydrat vermengt in einen Kupferkessel, der in einem Abstand von 2 Zoll von einem eisernen Kessel umgeben ist; der Zwischenraum beider Kessel wird mit geschmolzenem Paraffin gefüllt; in dem innern Kessel wird ein Thermometer, zur Schonung der Scala in einem kupfernen Rohr, angebracht. Das Kalkhydrat wird durch Besprengen von Aetzkalk mit kochender Aetzkallilauge dargestellt, wodurch ersterer in ein feines Pulver zerfällt, welches sogleich verwendet werden muss. Der äussere Kessel wird nun erhitzt, bis das im innern Kessel befindliche Oel eine Temperatur von 220—230° C. erreicht hat, auf der es unter beständigem Umrühren mit einer eisernen Schaufel ca. 7—8 Stunden erhalten wird. Dann nimmt man kleine Proben, um durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure zu sehen, ob alles Fett in Palmitinsäure (und Essigsäure, d. Red.) umgewandelt ist. Ist dies der Fall, so schafft man die Fettmasse in einen geeigneten Destillationsapparat und destillirt unter einem sehr reichlichen Strom von überhitztem Wasserdampf. Das Uebergehende ist reine Palmitinsäure, eine feste, weisse, bei 62° C. schmelzende Masse, die zu Stearinkerzen erster Qualität verwendet wird<sup>3)</sup>.

In den Jahren 1864<sup>4)</sup> und 1865<sup>5)</sup> ist die neue Methode

1) Jahresbericht 1858 p. 457.

2) Fr. Jünemann, Zeitschrift des Vereins österreich. Ingenieure 1866 p. 75; Polytechn. Centralbl. 1866 p. 895; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 175.

3) P. Bolley unterwirft obige Vorschläge der Darstellung von Palmitinsäure einer strengen Kritik. Vgl. Schweiz. polytechn. Zeitschrift 1866 p. 174.

4) Jahresbericht 1864 p. 640.

5) Jahresbericht 1865 p. 704.



der Verseifung von H. Mège-Mouriès besprochen worden, nach welcher die Fette, durch Eigelb, Galle, eiweissartige Körper oder Seife in den Zustand einer Emulsion (kugelförmigen Zustand, *état globulaire*) versetzt, eigenthümliche Eigenschaften zeigen. Talg hält sich in diesem Zustande sehr lange an feuchter Luft, ohne ranzig zu werden; mit Aetzlauge zusammengestellt, giebt er bei 45—60° C. sein Glycerin in 3—4 Stunden vollkommen ab, wobei sich jedes Talgkügelchen in ein Kügelchen vollkommener, je nach der Temperatur mit mehr oder weniger Lauge gefüllter Seife verwandelt, und bei über 60° C. werden diese Kügelchen durchsichtig, halbflüssig und fliessen zu einer, über der das Glycerin enthaltenden Lauge schwimmenden Schicht geschmolzener Seife zusammen. Bei der grossen Wichtigkeit dieses Verhaltens des Talges für die Verseifung der Fette hat Fr. Knapp<sup>1)</sup> über die Fette im Zustande der Emulsion nähere Versuche angestellt, wobei er zunächst den bei 45° C. im erwärmten Mörser geschmolzenen Talg mit Stärk gummi zusammenrieb und unter allmählichem Zusatz von Wasser der gleichen Temperatur und stetigem Umrühren mit dem Pistill in eine dünnflüssige Emulsion verwandelte. Aus dieser schied sich der Talg nach einigem Stehen ziemlich vollständig als ein dicker Rahm an der Oberfläche ab; durch Decantiren der darunter befindlichen Flüssigkeit, Schütteln mit reinem Wasser, abermaliges Abscheiden des Rahms etc. liess sich das Gummi weg-schaffen und erhielt man den feinertheilten Talg in Wasser aufgeschlämmt in Form einer Emulsion. Eine Probe dieser Emulsion zeigte sich übereinstimmend mit der Angabe von Mège-Mouriès nach 10 Monaten noch vollkommen frisch und ohne ranzigen Geruch, was sich dadurch erklärt, dass bei der Darstellung der Emulsion diejenigen Stoffe ganz oder nahezu ausgewaschen wurden, welche die freiwillige Zersetzung der Neutralfette einzuleiten pflegen (thierische Stoffe, Blutbestandtheile etc.). Bei Behandlung der Talgemulsion mit einer Lauge, die durch Auflösen von 20 Gewichtstheilen geschmolzenem Aetznatron in 80 Th. Wasser erhalten war, wurde ganz übereinstimmend mit Mège-Mouriès' Beobachtung Seife erhalten und zwar sowol, wenn der Talg in fester Form bei gewöhnlicher Temperatur, als wenn er bei 45—60° C. verwendet wurde. Laugen von 11,1, 7,7 und 4,9 Proc. Aetznatron wirkten wie die 20procentige, bei 2,3proc. Lauge dagegen war nur ein wenig mit Weingeist ausziehbare Seife gebildet. Die grosse Wirksamkeit des kugelförmigen Zustandes beruht nicht sowol in der Kugelform, als in der mikroskopischen Kleinheit der Talgkügelchen,

1) Fr. Knapp, Mittheil. für den Gewerbeverein von Braunschweig 1865 p. 76; Dingl. Journ. CLXXX p. 309; Zeitschrift für Chemie 1866 II p. 377; Polyt. Centralbl. 1866 p. 945; Chem. Centralbl. 1866 p. 536; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 215.

in deren Folge dieselben bis in ihren Mittelpunkt von der Lauge angegriffen werden, während ein grösserer Klumpen Talg unter gleichen Umständen sich bald mit einer Seifenlage von hinreichender Dicke umgeben würde, um den Zutritt der Lauge in das Innere unmöglich zu machen. Bei der Verseifung im Kessel des Seifensieders hat man es im Grunde nie anders als mit Fetteulsion zu thun; mit den ersten Bewegungen des Rührscheites vermischt sich z. B. der geschmolzene Talg mit der Lauge zu einer gleichmässigen milchigen Masse, einer vollkommenen Emulsion, die dadurch vermittelt wird, dass sich augenblicklich bei der ersten Berührung der beiden aufeinander wirkenden Körper ein Antheil Seife bildet. Da diese Emulsion nach einigen Stunden in der Kälte von selbst zu Seife wird, so sollte man erwarten, dass die Verseifung im Kessel des Seifensieders unter dem Einflusse der mechanischen Bewegung des Siedens und des Rührscheites, verbunden mit dem der Wärme, um so rascher gehen müsse. Dies ist in der Wirklichkeit nicht gerade der Fall, aller Wahrscheinlichkeit nach weil die Siedhitze den durch die Bildung von Emulsion errungenen Vortheil wieder aufhebt. Die Seifenhüllen der einzelnen Fettkügelchen verlieren nämlich dadurch die gallertartige Beschaffenheit und vereinigen sich, in eine dickliche Seifenlösung übergehend, zu einer einzigen Masse, wodurch die isolirte Lage der Fettkügelchen verloren geht, also die vorher höchst ausgedehnte Berührungsfläche mit der Lauge verkleinert wird. Dazu kommt noch, dass Seifenlösungen, namentlich concentrirtere, in der Siedhitze eine erhebliche Menge Fett auflösen und in diesem Zustande durch allmäligen Zusatz von Lauge mässiger Stärke — da die Seife in stärkerer Lauge unlöslich sich abscheidet und der Einwirkung des Alkali zu sehr entrückt wird — in neutrale verkäufliche Seife übergeführt werden müssen. — Jedenfalls scheint es vortheilhaft, das Fett, nachdem es durch Mischen mit der erforderlichen Lauge in Emulsion verwandelt ist, längere Zeit ohne Erwärmung oder bei ca. 50° C. stehen zu lassen und die so auf kaltem Wege vorgebildete Seife durch eine kurze nachträgliche Behandlung in der Siedhitze nur zu vollenden.

Ueber den nämlichen Gegenstand sagt H. Perutz<sup>1)</sup> in seiner „Industrie der Fette und Oele“, dass die von Mège-Mouriès entdeckten Thatsachen in der Seifenfabrikation thatsächlich schon theilweise Anwendung gefunden haben, ohne dass man eine Erklärung derselben versuchte. Es wird, sagt er, wol jedem rationellen Fabrikanten bekannt sein, dass die Verseifung viel leichter vor sich geht, wenn das zu verseifende Fett mit der sogenannten Verbindungslauge

1) H. Perutz, *Industrie der Fette und Oele*, Berlin 1866 (im Auszuge *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 75).

Wagner, *Jahresber.* XII.



einen Tag vor dem eigentlichen Sieden unter geringer Erwärmung bis  $60^{\circ}$  eine Stunde umgerührt wurde und während der Nacht stehen blieb. Es liegt auf der Hand, dass sich diese Thatsache auf dieselben Ursachen zurückführen lässt, wie die erwähnte Entdeckung; denn da die Mischung hier nicht zum Sieden kommt, so wird durch das Umrühren auch der kugelförmige emulsionsartige Zustand herbeigeführt und die Verseifung beschleunigt. Um das neue Verfahren besser zu verwerthen und das Sieden abzukürzen, schlägt Perutz vor, zu dem zu verseifenden Fette die ganze zur Verseifung nothwendige Menge Lauge zu setzen, damit, wie angegeben, zu verfahren und die Mischung dann während der Nacht stehen zu lassen. Bisher hat man die ganze zur Verseifung einer gewissen Menge Fett nothwendige Menge Lauge aus dem Grunde nicht von Anfang an zugesetzt, weil man fand, dass in diesem Falle die Verseifung viel schwieriger eintrat; ebenso fand man auch, dass bei geringer Temperatur, daher nicht so starkem Sieden, die vollkommene Verseifung viel schneller bewerkstelligt wurde, als dies umgekehrt der Fall war. Wenn aber die Entdeckung von Mège-Mouriès richtig ist, so kann die ganze zur Verseifung nothwendige Lauge von Hause aus zugesetzt werden, ohne dass eine schnelle Verseifung dadurch verhindert wird. Den Seifenfabrikanten ist es daher anzurathen, diese neue Methode der Verseifung sofort zu benutzen und die angeführten Thatsachen zu prüfen.

Ueber die Verseifbarkeit des Stearins, Palmitins und Oleins hat (auf Veranlassung von P. Bolley<sup>1)</sup>) Jokisch (aus Moskau) Versuche angestellt, wozu ein Versuch von Fr. Knapp<sup>2)</sup> den Anstoss gab, bei welchem Talg in Aether gelöst und diese Lösung auf Natronlauge von 20 Proc. gegossen wurde, wodurch sich drei Schichten bildeten, eine untere gelbe Lauge, dann eine gallertartige Zwischenlage und eine obere talghaltige Aetherschicht. Bei dieser Gelegenheit wirft Knapp die Frage auf, ob Palmitin leichter verseift werde als Olein. Jokisch wiederholt nun diesen Versuch. Der Schmelzpunkt des Talges, der angewandt wurde, war  $49^{\circ}$  C. Die Natronlauge wurde gelblich, die Seifenschicht bildete sich ebenfalls. Die Flasche wurde so gut als möglich verschlossen gehalten und vor Verdunstung von Aether geschützt. Nach dem ersten, dem zweiten, dem dritten Tage, nach einer Woche, nach zwei Wochen und nach drei Wochen wurde etwas von der ätherischen Lösung abgehoben und nach dem Verdunsten des Aethers auf den Schmelzpunkt untersucht. Die Flasche aber wurde immer wieder wohlverschlossen zur Ruhe ge-

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 8; Journ. für prakt. Chemie XCIX p. 325.

2) Dingl. Journ. CLXXX p. 314.

stellt. Der Schmelzpunkt des unverseiften Fettes blieb stets unverändert:  $49^{\circ}$  C. Weil es denkbar war, dass die Menge der gebildeten Seife im Vergleich zu dem Fette zu gering war, um durch Palmitin- oder Stearinsäureentzug den Schmelzpunkt wesentlich herabdrücken zu können, wurde die Seifenschicht herausgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen fetten Säuren wurden mit Aetzammoniak verseift, die Ammoniakseife mit Bleizucker zerlegt, die Bleiseife gut getrocknet und dann mit Aether behandelt und zuletzt sowohl der in Aether gelöste, als der ungelöste Theil nochmals mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Quantitäten der so ausgeschiedenen flüssigen und festen fetten Säuren wurden, weil zu vieles verloren worden war, nicht bestimmt, allein die Menge der Oelsäure war jedenfalls nicht so unbedeutend, dass der Versuch Andeutung gäbe, es seien vorzugsweise die starren Säuren in die Verseifung eingegangen. Vielleicht löst sich der Widerspruch dieser Versuche und des Knapp'schen dadurch, dass bei letzterem etwas Aether verdunstet und auf die Seifenschicht sich eine entsprechende Menge Stearin niederschlagen konnte? Um von einer andern Seite das Anziehungsvermögen der Oelsäure und Stearinsäure gegen Alkali zu ermitteln, wurde reine Natronölseife in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer weingeistigen Lösung käuflicher Stearinsäure (Schmelzpunkt  $57^{\circ}$  C.) gemischt. Nachdem einige Tage in gelinder Wärme digerirt worden war, wurde der Weingeist abdestillirt, auf den Rückstand Wasser gegossen, damit erwärmt und die aufschwimmende Fettschicht abgehoben. Dieselbe wurde mehrere Male mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Erkalten ihr Schmelzpunkt bestimmt, er war unverändert  $57^{\circ}$  C. geblieben. Die Seifenlösung wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene fette Säure war bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz klare gelbliche Flüssigkeit. Die Stearinsäure hatte in diesem Versuche die Oelsäure nicht ausgetrieben. Aus beiden Versuchen geht ein stärkeres Anziehungsvermögen der Stearinsäure zu dem Alkali nicht hervor.

A. Engelhardt<sup>1)</sup> giebt unter den verschiedenen Methoden, die zum Bleichen des Palmöls<sup>2)</sup> in Vorschlag gebracht worden sind, derjenigen (wenn wir nicht irren, von Watt<sup>3)</sup> herrührenden) den Vorzug, die auf die Anwendung von rothem chromsauren Kali und Salzsäure sich gründet.

1) A. Engelhardt, Leipziger Blätter für Gewerbe 1866 No. 13; Kunst- und Gewerbeblatt 1866 p. 439; Dingl. Journ. CLXXVI p. 414; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 266; Hessisches Gewerbebl. 1866 p. 326; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1292; Polyt. Notizbl. 1866 p. 251.

2) Jahresbericht 1855 p. 397; 1859 p. 600.

3) Wagner, Handbuch der Technologie 1859 Bd. II p. 419.



Fr. Jünemann<sup>1)</sup> beobachtete die Bildung von Fettwachs (Adipocire)<sup>2)</sup> aus Talg. Er nahm in einer Stearinkerzenfabrik wahr, dass der Talg, der an den Rändern einer kleinen im fließenden Wasser hängenden Tonne haftete, nach einiger Zeit in eine feste, sehr übelriechende gelblichweisse Masse übergegangen war, die er für Fettwachs ansah. Dieselbe enthielt viel Ammoniak, 40 Proc. neutrales Fett, ausserdem Fettsäuren, und zwar war die Oleinsäure gänzlich in Margarinsäure (resp. Palmitinsäure) übergegangen; der Glyceringehalt betrug ca. 4 Proc.; der Siedepunkt des Ganzen 57,3°C. Zur Darstellung dieses Körpers in grossem Maassstabe wurde ein grosses Fass ohne obere Deckel von allen Seiten mit zollgrossen Löchern durchbohrt, im Innern mit einer Bekleidung von feinstgegitertem Messingdraht versehen und so in fließendes Wasser derart eingehängt, dass das Wasser selbst beim höchsten Stand nicht darüber weglaufen, sondern nur darin circuliren konnte. In das mit Wasser gefüllte Fass liess man geschmolzenen Talg unter fortwährendem Peitschen mit einer Drahtruthe in einem dünnen Strahl einfließen. Durch das Peitschen wird der Talg in dem Fasse in sehr feine Späue vertheilt; sobald das Fass mit denselben angefüllt ist, unterbricht man den Zufluss des Fettes. In diesem Zustande wird das Fett zwei Monate lang gelassen, worauf es sich in Fettwachs verwandelt hat, mit Sieben ausgeschöpft, auf einem mit glatten Steinen und Cement hergerichteten Raum im Fabrikhof 6—9 Centim. hoch ausgebreitet und unter öfterem Umrühren 3 Tage lang gelassen wird, um ihm den unangenehmen Geruch zu entziehen. Dann wird das Fett mit drei-gradiger Schwefelsäure, später mit Wasser ausgekocht und schliesslich im luftleeren Raum mittelst Luftpumpe und unter einem reichlichen Strom von Wasserdampf destillirt. Bei dieser Destillation geht glänzend weisses Fett über, das nur Stearin- und Palmitinsäure enthält und daher weder kalt noch heiss gepresst zu werden braucht. Diese Masse, deren Schmelzpunkt bei 62°C. liegt, liefert Kerzen erster Qualität. — Aus 100 Th. Talg wurden auf diese Weise 86 Th. eines Gemenges von Stearin- und Palmitinsäure gewonnen.

### Wachs.

Ueber die Entdeckung des Paraffins im Bienenwachs<sup>3)</sup> sind im Laufe des Jahres 1866 zwei Arbeiten erschienen,

1) Fr. Jünemann, Zeitschrift des österreich. Ingenieur-Vereins 1866 p. 215; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 724; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 16.

2) Vergl. den Artikel „Fettwachs“ im Handwörterbuch der Chemie, 1844 Bd. III p. 117.

3) Jahresbericht 1858 p. 553; 1861 p. 648 u. 649; 1863 p. 670.

nämlich die eine von Liès-Bodart<sup>1)</sup>, die andere von Payen<sup>2)</sup>. Nach der Methode von Liès-Bodart wird die Menge des im Wachs enthaltenen Kohlenwasserstoffes  $C_{54}H_{110}$ <sup>3)</sup> ermittelt. Die Ausführung besteht in einer Verseifung und in einer Aetherification. 5 Grm. des auf Paraffin zu prüfenden Waxes werden in 50 Kubikcent. Amylalkohol gelöst und im Wasserbade erhitzt. Andererseits bringt man ein Gemisch von 100 Kubikcent. rauchender Schwefelsäure und 50 Kubikcent. Wasser gleichfalls auf 100° und mischt dann beide Flüssigkeiten mit einander. Man lässt dann noch so lange auf dem Feuer, bis die Entwicklung von Blasen aufgehört hat. Nach dem Erkalten erhält man einen Kuchen, welcher mehr als doppelt so schwer ist, als das angewandte Wachs. Dieser besteht aus einem Gemenge von Paraffin, Melissylalkohol, cerotin- und palmitinsäurem Amyl, welche letztere schon ein wenig durch die Einwirkung der überschüssigen Schwefelsäure angegriffen worden sind. Man behandelt den Kuchen im Wasserbade bei 100° mit 50 Kubikcent. englischer und 25 Kubikcent. rauchender Schwefelsäure. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung so weit vollendet, dass sich keine Gasblasen mehr entwickeln. Die verkohlte Masse wird ausgepresst, bei 100° mit 50 Kubikcent. Amylalkohol behandelt und durch einen erwärmten Trichter filtrirt. Man wäscht mit 50 Kubikcent. Amylalkohol und dann noch einmal mit derselben Menge nach. Das Filtrat wird auf 100° erwärmt und mit 70 Kubikcent. englischer Schwefelsäure versetzt, d. i. fast mit derjenigen Menge, welche nöthig ist, um den Alkohol in Amyl-Schwefelsäure überzuführen, welche nach Roard das Paraffin nicht löst. Nachdem man noch 10 Minuten lang erwärmt hat, lässt man erkalten und hat einen Paraffinkuchen, welchen man nach Roard's Verfahren reinigt. Wenn die Verkohlung vollständig war, so reicht eine zweimalige Reinigung aus. Bei dieser Operation wird das Paraffin nicht angegriffen, was bei Anwendung von reiner Nordhäuser Säure allerdings geschieht. Will man die Produkte der Verseifung selbst haben, so muss man weniger energisch verfahren: Man löst 20 Grm. Wachs bei 100° in 50 Kubikcent. Amylalkohol und setzt 50 Kubikcent. von derjenigen Schwefelsäure hinzu, welche zur ersten Verseifung gedient hat und vorher ebenfalls auf 100° erwärmt worden ist. Nachdem

1) Liès-Bodart, Compt. rend. LXII p. 749; Journ. de chim. méd. (5) II p. 297; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 319; Dingl. Journal CLXXX p. 389; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 252; Chem. Centralbl. 1866 p. 750; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 305.

2) Payen, Journ. de pharm. et de chim. (4) II p. 233; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 490; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 248.

3) Vergl. Brodie's Untersuchung in Annal. der Chemie u. Pharm. LXVII p. 199; Journ. für prakt. Chemie XLVI p. 40.



man einige Minuten geschüttelt, nimmt man vom Feuer und kühlt durch Wasser ab. Man erhält einen Kuchen A und einen dicken Brei B. Auf gleiche Weise werden noch einmal 20 Grm. Wachs behandelt, welche ebenfalls einen Kuchen A und einen Brei B geben. Die beiden A werden in 50 Kubikcent. Amylalkohol bei 100° wieder aufgelöst und wie vorher mit 50 Kubikcent. derselben Säure versetzt. Diese dritte Operation giebt einen Kuchen A' und einen Brei B'. A wird auf dieselbe Weise weiter behandelt und nach 5 Operationen erhält man eine weisse, seidenglänzende, silberartige Masse, welche sich sehr leicht kneten lässt. Dieselbe besteht aus fast reinem Melissylalkohol, vermehrt mit etwas cerotinsaurem Amyl. Um dieses zu trennen, behandelt man mit gewöhnlichem Alkohol, welcher beim Sieden den Melissylalkohol löst und ein schweres Oel zurücklässt, das sich beim Abkühlen zu Kügelchen verdichtet. Dieser Körper ist cerotinsaures Amyl, welches bei 44° schmilzt. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer kleisterartigen, blendend weissen, seidenartig glänzenden Masse, welche bei 86° schmilzt und die der von Brodie beschriebene Melissylalkohol ist. Die Breie B, B' etc. werden vereinigt und mit viel Wasser angerührt (C). Eine feste Masse steigt an die Oberfläche und wenn die Flüssigkeit C klar geworden ist, trennt man sie durch Abheben und Filtriren. Der ungelöste Theil wird mit Wasser und Aether behandelt, welcher das cerotinsäure und das palmitinsäure Amyl löst. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Gemenge eines Oeles und eines krystallinischen Körpers übrig; beide trennt man durch Filtriren bei einer Temperatur von etwa 20°. Das Oel, welches unterhalb 14° erstarrt, ist das palmitinsäure Amyl. Um das von Lewy beschriebene Cerolein zu finden, welches möglichen Falls in der Flüssigkeit enthalten sein konnte, erhitzte der Verf. dieselbe zur Zersetzung der Amylschwefelsäure und sättigte dann durch kohlen-saures Baryt. Es schieden sich durchscheinende Krystallblätter ab, welche das Licht polarisirten. Ob dies melissylschwefelsaurer Baryt oder eine andere Substanz war, darüber hofft der Verf. bei einer Fortsetzung seiner Untersuchungen Aufschluss geben zu können. Nach der (weit einfacheren) Methode von Payen wird einfach der Schmelzpunkt des auf Paraffin zu prüfenden Waxes bestimmt. Das normale Wachs schmelzt zwischen 61,5 und 62°, das mit Paraffin gemengte Wachs bei 48°, da das Paraffin, welches, gleichviel welchen Ursprungs (?), unter 62° schmelzend, den Schmelzpunkt des Waxes erniedrige. Payen giebt ferner an, dass, wenn man das zu prüfende Wachs mit Kali verseift, die Masse trocknet und dann mit Aether auszieht, das nicht zu verseifende Paraffin in Lösung gehe.

X. Schmidt<sup>1)</sup> giebt Notizen über das Bleichen des Wachses mit Terpentinöl. Am schnellsten gelingt diese Bleichung bei einem Verhältniss von 8 Th. gereinigten gelben Wachses auf  $1\frac{1}{2}$ —2 Th. Terpentinöl, Erwärmung bis zu anfangender Einwirkung und Verdampfung des Oels und dem Aussetzen an das Sonnenlicht. In 6—8 Tagen war die Bleichung vollendet. Ueber das Zusammenschmelzen des Wachses mit dem Terpentinöl gelten folgende Regeln. Man erhitze nicht zu stark, sonst färbt sich die Masse braun und wird stinkend. Nach jedesmaligem Umschmelzen scheidet sich eine feine, pulverige, schwarze Substanz aus, welche das Wachs verunreinigen würde und die weisse Farbe desselben nicht zum Vorschein kommen liesse. Zu diesem Behufe hat der Verf. das Wachs nach dem Umschmelzen durch ein Tuch getrennt. Man schmelze das Wachs mit dem Oele entweder in Glas, Porcellan oder gewöhnlich glasirten irdenen Geschirren zusammen. Aus den einzelnen Versuchen über die oben angegebenen Verhältnisse theilen wir nur Folgendes mit: 8 Th. gelbes Wachs und 1 Th. Terpentinöl (bei ca. 45—50 ° C.) zusammengeschmolzen und bis zu anfangender Verdampfung des Oels erwärmt, dann in eine dünne Tafel ausgegossen, zeigten im Schatten und in der Kühle nach 3 Wochen kaum eine Veränderung; nach abermaligem Umschmelzen trat schon nach 14 Tagen eine merkliche Bleichung ein; im Sonnenlichte war auch ohne Umschmelzen schon nach 8 Tagen die Bleichung bemerkbar, bei zweimaligem Umschmelzen in 3 Wochen vollendet. Bei  $1\frac{1}{2}$  Th. Terpentinöl auf 8 Th. Wachs zeigte sich unter denselben Umständen jede Veränderung schneller. Auch längere Zeit fortgesetztes Schmelzen des Wachses mit dem Terpentinöl unter Ersatz des verdampfenden Oeles beschleunigte den Bleichprocess, wenn die Masse nachher wie oben behandelt wurde. Dagegen zeigte sich die Einwirkung etwas langsamer, wenn man 8 Th. gelben Wachses schmolz und erst als es fast erkaltet war, unmittelbar vor dem Ausgiessen 1 Th. Terpentinöl zusetzte; durch Vermehrung des Terpentinölsatzes wurde jedoch auch hier eine Beschleunigung des Processes erlangt. In allen diesen Fällen war bei vollendeter Bleichung der Terpentinölgeruch vollständig verschwunden.

#### Petroleum.

B. v. Cotta<sup>2)</sup> macht Mittheilung über das Vorkommen und die Gewinnung des Erdöls in Galizien (bei Boryslaw werden durch

1) X. Schmidt, Jahrbuch f. pr. Pharm. 1866 p. 321; Polyt. Notizbl. 1866 p. 262; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1565; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 376.

2) B. v. Cotta, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1866 No. 19; Dingl. Journ. CLXXXI p. 153.



9000 Arbeiter monatlich 3000—4000 Ctr. Erdwachs und 1200 Ctr. Erdöl gewonnen). Ferner sind Notizen erschienen über die Naphtaquellen in der Krain<sup>1)</sup>, im Kaukasus<sup>2)</sup>, in der argentinischen Provinz Jujuy<sup>3)</sup>, in Hannover<sup>4)</sup> und in Mittelitalien<sup>5)</sup>. Ueber den Umfang der Förderung von Petroleum in Nordamerika<sup>6)</sup> giebt das Bremer Handelsblatt folgende zuverlässige Angaben:

	Barrel	Barrel
1861 in Pennsylvanien . . . . .	600,000	700,000
„ West-Virginien und Ohio . . . . .	100,000	
1862 „ Pennsylvanien . . . . .	1,300,000	1,350,000
„ West-Virginien u. Ohio, wo in diesem Jahre die Förderung durch den Krieg fast ganz unterbrochen war . . . . .	50,000	
1863 „ Pennsylvanien . . . . .	1,550,000	1,600,000
„ West-Virginien und Ohio . . . . .	50,000	
1864 „ Pennsylvanien . . . . .	1,600,000	1,680,000
„ West-Virginien und Ohio . . . . .	80,000	
1865 „ Pennsylvanien . . . . .	2,100,000	2,200,000
„ West-Virginien und Ohio . . . . .	100,000	
1866 „ Pennsylvanien . . . . .	980,000	1,100,000
1. Januar bis 30. April in Virginien, Ohio und Kentucky . . . . .	120,000	

Zu bemerken ist dabei, dass die Angaben für die drei ersten Jahre auf Schätzung beruhen, denen der folgenden Jahre aber sichere statistische Tabellen zu Grunde liegen. Die regelmässige Förderung beläuft sich jetzt per Tag (mit Ausnahme der Sonntage) in Pennsylvanien auf 8000 Barrel, in West-Virginien, Ohio und Kentucky auf 1200 Barrel, was eine tägliche Durchschnittsproduktion von 9200 Barrel ergibt.

B. G. Müller<sup>7)</sup> bespricht in eingehender Weise das Vorkommen des Erdöls und Erdwachses in Galizien, namentlich bei Boryslav. Das Hauptprodukt des dortigen Bergbaubetriebes ist das Erdöl, in der Landessprache *Kipionczka* genannt, welches mit Kübeln, die mittelst einer einfachen Haspel auf- und

1) Berggeist 1866 No. 49; Berg- und hüttenm. Zeit. 1866 p. 339; Dingl. Journ. CLXXXI p. 79.

2) Berggeist 1866 No. 52; Berg- und hüttenm. Zeit. 1866 p. 339; Dingl. Journ. CLXXXI p. 160.

3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 339.

4) Berggeist 1866 No. 22; Dingl. Journ. CLXXX p. 167.

5) Dingl. Journal CLXXXI p. 167 (vergl. auch eine Arbeit von Purgold in Aussig über das Vorkommen des Erdöls in Italien, Leipziger Blätter für Gewerbe etc. 1866 p. 322).

6) Dingl. Journal CLXXXI p. 238; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 169; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1421.

7) B. G. Müller, Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie 1866 No. 19 u. 20 p. 318.

niedergezogen werden, mit dem im Brunnen enthaltenen Wasser geschöpft wird. Die Ergiebigkeit der Brunnen ist je nach dem Oelzuflusse sehr verschieden; es giebt deren, welche nur 2—3 Ctr. per Woche liefern, während andere 30—50 Ctr. im gleichen Zeitraume ergeben. Während diese reicheren Brunnen täglich ihres Inhaltes entleert werden, geschieht dies bei den minder ergiebigen erst, nachdem sich hinreichendes Oel am Grunde derselben angesammelt hat. — Das Bergöl ist von grüngelber bis dunkelgrüner, oft sogar ins dunkelbraune übergehender Farbe und das spec. Gewicht desselben, welches zwischen 0,864 und 0,819 variirt, nimmt im Allgemeinen mit der grösseren Tiefe seines Vorkommens ab. Dasselbe wird nach Abscheidung vom mitgeschöpften Wasser in 5—600 Pfd. haltende, starke Fässer gefüllt und versandt. Das Raffiniren des Bergöls, welches bekanntlich in der Destillation und Behandlung des Destillates mittelst Schwefelsäure und Waschung mit Natronlauge besteht, wird in der Gegend von Boryslav und Drohobicz in 22 Fabriken, theilweise aber in gleich primitiver Weise wie die bergbauliche Förderung desselben, betrieben. Man gewinnt daraus 50—60 Proc. raffinirtes Petroleum von 0,800—0,810 spec. Gewicht, welches bei rationeller und sorgfältiger Behandlung weder durch das Ansehen, noch durch seine Leistungsfähigkeit sich vom raffinirten amerikanischen Petroleum unterscheidet; die meisten dortigen Fabriken lassen aber die zuerst übergehenden leichten Oele dabei und gleichen das spec. Gewicht durch längeres Zulaufenlassen der schweren Oele wieder aus, wodurch allerdings wesentlich an Quantität, weniger jedoch an Qualität gewonnen wird. Der Erd- oder Bergtheer, polnisch *Ropa*, ist wol nur aus dem Erdöl entstanden, indem die leichtflüchtigen Oele verdunsteten und durch die Einwirkung der Luft eine Art Verharzung entstand. Er ist dickflüssig, von dunkelbrauner Farbe, gewöhnlich mit Erde oder Sand verunreinigt und findet sich nur in den oberen Bodenschichten oder fliesst als Quelle aus. Die Destillationsprodukte gleichen denen des Bergöls, sind aber specifisch schwerer und die Ausbeute davon geringer. Seine Verwendung findet er daher zumeist als Wagenschmiere oder als Anstrich für Holz. Nächst dem Bergöl ist nun das Erd- oder Bergwachs das zweite wichtige Produkt; sein Vorkommen ist ausser in Galizien und in der Moldau bei Slanick nur noch am Kaspischen Meere<sup>1)</sup> in grösseren Massen nachgewiesen. Das Erdwachs, polnisch *Wisk*, ist eine ziemlich feste Masse, in der Consistenz etwas weicher als Bienenwachs und leicht knetbar, orange-gelb bis gelblichgrün von Farbe, am frischen Bruch blassgelb und faserig und von Geruch dem Bergöl ähnelnd; sein Schmelzpunkt liegt

1) Jahresbericht 1858 p. 581, 582; 1862 p. 687.



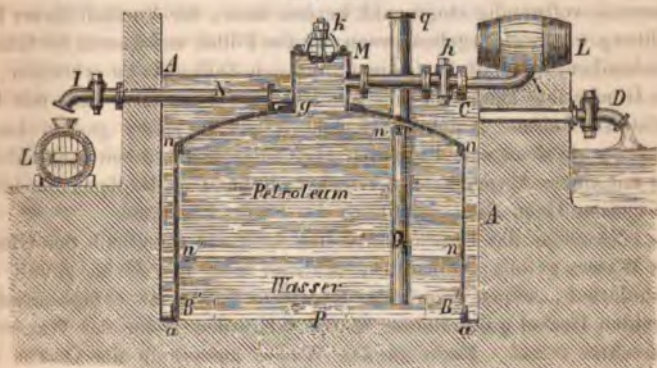
zwischen 50—56° C. und das spec. Gewicht beträgt 0,920—0,950. Das Erdwachs kommt entweder in Klumpen, oft bis zu mehreren Centnern von Gewicht, oder auch in ganzen zwischen den ölführenden Thonschiefer gebetteten Lagern vor. An den inneren Wänden der Oelschächte wird dasselbe durch den Druck des Gebirges aus den Spalten herausgequetscht, so dass es oft Monate lang an ein und derselben Stelle bandartig herausquillt. Sowol dieses, als das beim Graben in Klumpen gefundene Erdwachs wird zur Reinigung von erdigen Beimischungen umgeschmolzen und sodann in Fässer oder Kübel gegossen, wobei es eine grüne bis schwarzgrüne Farbe annimmt. Nach dem Erstarren werden die Fassdauben losgeschlagen und das Wachs in Blöcken von verschiedener Gestalt und Grösse versandt. Eine weichere Gattung des Erdwachses, Kinderbal genannt, findet sich als schwarzgrüne schmierige Masse, ungefähr von der Consistenz der Butter; offenbar ist dies aber nur ein Gemisch von eigentlichem Erdwachs und Erdöl; sein ganzes Vorkommen und chemisches Verhalten ist auch dieser Annahme entsprechend. Das Erdwachs ist erst seit wenigen Jahren als Rohmaterial für die Paraffinfabrikation gesucht. Bei der Destillation ergibt dasselbe circa 70 Proc. öligen Destillates, stets begleitet von einigen Procenten ammoniakalischen Wassers, während in der Blase 12—15 Proc. koksartige Rückstände bleiben und 8—15 Proc. als Gas entweichen. Die Verarbeitung dieser Destillationsprodukte, welche nach hinreichender Abkühlung und Ruhe den grössten Theil ihres Paraffingehaltes auskrystallisiren lassen, unterscheidet sich nur wenig von der Verarbeitung der aus Braunkohlentheer erhaltenen paraffinhaltigen Destillate; jene haben indess vor letzteren den grossen Vorzug, keine sauren Körper, wie Carbonsäure, Kreosot u. dergl., zu enthalten, was deren Reinigung sehr vereinfacht. Man erhält vom Erdwachs circa 24 Proc. Paraffin und 40 Proc. Leuchtöle. Das Paraffin ist weisser und weniger durchscheinend als das Paraffin aus Braunkohlentheer; sein Schmelzpunkt liegt bei 60° C., doch besitzt ein Theil desselben auch einen niedrigeren Schmelzpunkt, der z. B. bei den letzten Krystallisationen bis auf 45° herabsinkt. Höchst bemerkenswerth ist das spec. Gewicht der Erdwachsöle: die zuerst übergehenden Partien beginnen mit 0,740, während die letzten, schwersten Oele nur 0,828 zeigen und es ist bei diesen niedrigen spec. Gewichten der verhältnissmässig hohe Siedepunkt der Oele sehr merkwürdig und um so schätzbarer, als die damit Hand in Hand gehende leichte Entzündbarkeit der Oele eine viel geringere als bei gleich schweren Oelen von Erdöl ist. Diese bedeutende spec. Leichtigkeit der Erdwachsöle, sowie der grosse Paraffingehalt des Erdwachses widerlegen hinlänglich die vielfach verbreitete Ansicht, dasselbe sei nur ein durch Verdunstung entstandenes eingedicktes Erdöl; das Erdwachs muss vielmehr ganz

andere Entstehungsbedingungen als das Erdöl gehabt haben, worüber jedoch feste Anhaltspunkte noch nicht gefunden wurden. Die sämtlichen Erdwachsöle vereinigt und auf rationelle Weise behandelt und gereinigt, geben ein schönes blassgelbes Petroleum von 0,810 spec. Gewicht, von bedeutender Leuchtkraft und schwachem, milden Gerüche. Man gewinnt in der Gegend von Boryslav circa 3—4000 Ctr. Erdwachs per Woche und ein Theil der Drohobyczer Fabriken hat sich auch der Paraffinkerzenfabrikation zugewandt; nur einige wenige sind indessen so gut instruiert, das Paraffin vollkommen rein darzustellen; viele finden es vortheilhafter, die Krystalle in einfachen Spindelpressen so gut als thunlich von den begleitenden Oelen zu befreien und dieselben unter dem Namen „Schuppen“ an andere Paraffin-fabriken weiter zu verkaufen, während sie selbst nur der Raffinirung des Oeles obliegen.

J. L. Kleinschmidt<sup>1)</sup> giebt eine ausführliche Beschreibung des Naphtabergbaues in Galizien.

Bisard und Labarre<sup>2)</sup> erhielten (in Frankreich) ein Patent für ihre Anwendung feststehender oder beweglicher Gasometer zum Magaziniren von Petroleum und ähnlichen Oelen. Die feststehenden Reservoirs, die grössere Garantie bieten gegen Feuer-

Fig. 53.



und Explosionsgefahr und ausserdem billiger herzustellen sind, verdienen den Vorzug. Die Abbildung (Fig. 53) stellt im Durchschnitt

1) J. L. Kleinschmidt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 352.

2) Bisard u. Labarre, Génie industriel 1866 Juillet p. 39; Dingt. Journ. CLXXXII p. 68; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1467; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 325.



einen solchen aus Eisenblech bestehenden rechteckigen Behälter *B* mit verticalen Seitenwänden und einem schwach gewölbten Obertheil dar. Auf diesem Theile, welcher im Mittelpunkte des Rechtecks liegt, ist ein gusseisernes Mannloch *k* angebracht, welches mit zwei seitlichen Röhren versehen ist; die eine derselben, *M*, dient zum Füllen, die andere, *N*, zum Entleeren des Behälters. Der untere Theil *B'* des Behälters ist ganz frei, d. h. er hat, wie bei den Gasometern, keinen Boden. Der Apparat besteht demnach aus einer rechteckigen Glocke, welche in einem von wasserdichtem Mauerwerke *A* aufgeführten Bassin steht und auf dem Boden dieses Bassins mit eisernen Verankerungen *a* befestigt ist; letztere sind selbst an Armaturen angebracht, welche die Glocke verhindern, sich zu heben. *C* ist eine Abflussröhre des Bassins, welche man mittels des Hahnes *D* verschliessen kann. In der Mitte des Bassins ist ein Canal *P* angebracht, der zur Aufnahme der Absätze und gleichzeitig dazu bestimmt ist, den Arbeitern den Zutritt unter die Glocke zu ermöglichen, wenn das Bassin ganz leer ist, um es zu reinigen. Der zwischen dem unteren Ende der blechernen Seitenwänden und dem Boden des Bassins frei bleibende Raum soll nicht über 10 Centimeter betragen, um an Mauerwerk zu sparen. Der Raum zwischen den verticalen Seiten der Glocke und den gemauerten Wänden des Bassins muss so gross sein, dass ein Mensch hindurch kommen kann. Oben hat das Mauerwerk eine solche Höhe, dass das blecherne Reservoir vollständig eingesenkt werden kann; der Vortheil dieser Einrichtung wird sich ergeben, wenn wir das Füllen und Leeren der Glocke beschreiben. Das Rohr *Q* dient, um den Zeitpunkt zu erkennen, wo die Glocke ihre stärkste Füllung mit Oel erhalten hat. Eine mit Blei gefütterte Leitung *X* geht über dem Bassin in seiner ganzen Länge hinweg; sie dient zum Entleeren der Oelfässer *L*, deren Inhalt durch das mit einem Absperrhahn *h* versehene Rohr *M* in das Reservoir läuft; ein zweiter Hahn *I* ist zum Füllen der Fässer bestimmt.

Nachdem das Bassin sowol innerhalb wie ausserhalb der Glocke mit Wasser gefüllt worden ist, schliesst man den Hahn *I* und das Mannloch *k*, öffnet dann den auf einem Bolzen mit Scharnier angebrachten Deckel *q* des Rohres *Q* und dreht den Hahn des Wasserabflussrohres *D* auf. Nachdem das Wasser ausserhalb der Glocke das Niveau *n* erreicht hat, öffnet man den Hahn *h* und lässt den Inhalt der Oelfässer in die Leitung *X* laufen, aus welcher er durch *M* in das Reservoir *B* und in demselben an die Oberfläche des in der Glocke enthaltenen Wassers tritt; das Oel verdrängt nämlich in dem Maasse, als es zufliesst, eine seinem specifischen Gewichte entsprechende Wassermenge, welche in den zwischen dem gemauerten Boden des Bassins und dem unteren Ende der Seitenwänden *B'* der Glocke frei gebliebenen Raum ausfliesst, daher der ausserhalb der Glocke befindliche

Wasserüberschuss so lange durch das Rohr *D* abfließt, als man noch Oel in das Reservoir eintreten lässt. Die betreffende Abbildung zeigt das Reservoir zur Hälfte gefüllt; innerhalb der Glocke steht das Wasser bis zu der Linie  $n'$ ,  $n'$ , ausserhalb derselben bis  $n$ ,  $n$ , und in dem Rohre *Q* blieb es bei  $n^2$  stehen, d. h. ebenso hoch als ausserhalb der Glocke, wie ein Blick durch die Oeffnung *g* sofort erkennen lässt. Führt man aber fort, Oel in das Reservoir einfließen zu lassen, so wird das Wasser, welches bis  $n'$ ,  $n'$  stand, in einem bestimmten Zeitpunkt bis zum Niveau  $B'$ ,  $B'$  sinken. Da das im Rohr *Q* von  $n^1$  bis  $n^2$  stehende Wasser nun keinen Gegendruck von dem durch das Oel verdrängten Wasser mehr auszuhalten hat und diese Wassersäule sich in einem weniger dichten Medium befindet als sie selbst ist, so wird sie in Folge ihres specifischen Gewichts sinken und dann sofort durch Oel ersetzt werden, welches nun denselben Stand einnimmt wie das in der Glocke enthaltene Oel, d. h. bis *g*, was sich leicht constatiren lässt, wenn man den Deckel *q* öffnet, wo sich zeigen wird, dass das Reservoir vollständig gefüllt ist. Man schliesst hierauf den Deckel *q*, sowie den Hahn *D* des Abflussrohrs und den Hahn *h* des Speiserohrs. Wenn das Reservoir mit Oel ganz gefüllt ist, so ist es sehr zu empfehlen, das Bassin vollständig mit Wasser zu füllen, so dass die rechteckige Glocke und die Rohre *M* und *N* ganz von Wasser bedeckt sind. Man erzielt damit folgende Vortheile: 1) Wenn die Blechglocke an ihrer Haube undichte Stellen hat, so entstehen sofort Oelflecke auf dem Wasser, durch welche das Vorhandensein solcher Fehler angezeigt wird. 2) Da das Oel durch das Uebergewicht des Wassers gezwungen ist, die oberen Theile des Blechreservoirs einzunehmen, so bleibt über dem Oele kein leerer Raum mehr, welcher, wie bei Rohpetroleum und ätherischen Oelen, die Entstehung sehr gefährlicher, detonirender Gasgemische begünstigt. Auch wird das in der Glocke enthaltene Oel durch die dasselbe von allen Seiten umgebende Wasserschicht gegen jede Entzündung geschützt. 3) Soll das Reservoir geleert werden, so braucht man nur den Hahn *I* zu öffnen, durch welchen das Oel unter dem Wasserdrucke abfließt; zur Erzielung eines constanten Abflusses muss aber im Bassin, ausserhalb der Glocke, das Wasser auf seinem ursprünglichen Niveau erhalten werden.

Diese Anordnung gewährt den sehr bedeutenden Vortheil: a) dass sich die ganze Menge des in einem Reservoir enthaltenen Oeles vollständig sammeln lässt, denn da das Oel auf dem Wasser schwimmt und durch den Ueberdruck des Wassers fortwährend in die oberen Theile des Reservoirs hinauf gedrängt wird, so ist es gezwungen, durch das Entleerungsrohr abzufliessen; b) dass alle dem Oele in den Fässern beigemischten Unreinigkeiten in dem gemauerten Bassin zu Boden sinken können. Ein nicht zu unterschätzender Vorzug dieser Anord-



nung ist auch die Leichtigkeit, mit welcher die Reservoirs sich reinigen lassen; sind sie von Oel und Wasser entleert, so können sie auch sehr leicht ventilirt werden, indem man den Deckel des Mannlochs beiseitigt.<sup>1)</sup>

Das Dichten von Petroleumfässern durch einen äussern Ueberzug von Leinölfirnis und durch inneres Tränken mit Potaschelösung, wie es Cowles<sup>2)</sup> vorgeschlagen, bezeichnet H. Hirzel<sup>3)</sup> als nicht rationell. Man berechne, sagt er, was ein so vorbereitetes Petroleumfass kosten wird und bedenke, dass es sich hier gewöhnlich um viele Tausende von Fässern handelt. Das Oel dringt aber auch bei Fässern, die nach der beschriebenen Methode behandelt sind, wenn dieselben der Luft und Sonnenhitze ausgesetzt sind, durch die Fugen der einzelnen Fassdauben durch und es giebt überhaupt hier nur ein sicheres und probates Mittel, welches darin besteht, dass man die Fässer in die Erde vergräbt und mindestens 0,33 Meter hoch gut mit Erde zudeckt. In der feuchten Erde, vor der austrocknenden Wirkung der Luft und Sonne geschützt, wird kein gutes Fass leck und selbst flüchtige Petroleumprodukte lassen sich auf diese Weise aufbewahren.

Ueber den Ursprung des Petroleums und ähnlicher Produkte ist Berthelot<sup>4)</sup> der Ansicht, dass im Innern der Erde freie Alkalimetalle seien, welche mit Kohlensäure Acetyläure gäben. Letztere würden in Berührung mit Wasserdämpfen freies Acetylen geben, welches für sich aber nicht bestehen kann, sondern sich in theerähnliche Produkte etc. umwandelt<sup>5)</sup>.

Ronalds<sup>6)</sup> untersuchte die flüchtigsten Antheile des amerikanischen Petroleums, die als Gase in dem flüssigen Theile gelöst sind und sich nach und nach auf der Oberfläche der Flüssigkeit in den Gefässen ansammelt, in denen das Petroleum aufbewahrt wird. Es fand sich, dass dieses Gas wesentlich aus Aethyl-

1) Die kaiserl. franz. Verordnung über die Aufbewahrung des Petroleums findet sich abgedruckt in Dingl. Journ. CLXXXII p. 428.

2) Jahresbericht 1865 p. 748.

3) H. Hirzel, Deutscher Gewerbekalender 1867 p. 127; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 368.

4) Berthelot, Compt. rend. LXII p. 949; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 286; Chemical News 1866 No. 341 p. 277; Monit. scientif. 1866 p. 439; Chem. Centralbl. 1866 p. 830; Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 240.

5) Vergl. G. Bischof, Lehrbuch der phys. und chem. Geologie 1863 2. Aufl. Bd. I p. 789.

6) Ronalds, Journ. of the chem. Soc. (2) III p. 54; Bullet. de la société chim. 1866 Août p. 135; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 420.

hydrür und Propylhydrür ( $C_4H_8$  und  $C_6H_8$ ) bestehe, aber kein Sumpfgas enthalte.

C. Schorlemmer<sup>1)</sup> untersuchte die Amylverbindungen aus dem Petroleum in Vergleich mit denen aus dem Fuselöl und fand eine völlige Identität beider.

Rhigolen nennt Bigelow<sup>2)</sup> (in Boston) den flüchtigsten, bei 21° C. siedenden Theil des Rohpetroleum von 0,625 spec. Gew., welcher zur Hervorbringung starker Kältegrade dienen kann, indem er beim Verdunsten in ähnlicher Weise wie Aether kälteerzeugend wirkt, wegen seiner grössern Flüssigkeit aber noch wirksamer und viel billiger ist. Besonders wird derselbe zum Unempfindlichmachen von Theilen des menschlichen Körpers bei kleineren medicinischen Operationen empfohlen.

Wie früher L. Parrish<sup>3)</sup> und Kurtz<sup>4)</sup>, so haben nun Urbain und Salleron<sup>5)</sup> (in Paris) einen Apparat zur Prüfung des Petroleums auf seinen Handelswerth construiert. Die Fehler, welche das Petroleum zuweilen zeigt, einerseits die leichte Entzündlichkeit, anderseits der unangenehme Geruch, den es beim Brennen verbreitet, rühren bekanntlich ausschliesslich von einer fehlerhaften Fabrikationsmethode oder von einer absichtlichen Verfälschung mit zu schweren oder zu leichten Destillationsprodukten her. Das spec. Gew. eines guten Petroleum muss stets ca. 0,800 betragen; ist dies nicht der Fall, so ist das Oel jedenfalls schlecht; ist es aber auch bei diesem spec. Gewicht schlecht, so enthält es jedenfalls gleichzeitig einen Zusatz von leicht entzündlicher Petroleumnaphta und schweren Destillationsprodukten. Die Methode, das gewöhnliche Petroleum durch Bestimmung der Temperatur zu prüfen, bei der es entzündliche Dämpfe entwickelt, gestattet nicht eine genaue Prüfung der Reinheit und demnach des Werthes eines Petroleum. Diese wird dagegen mit beliebiger Genauigkeit erreicht durch den neuen Apparat, der eigentlich nur eine Modification von Pouillet's Apparat zur Bestimmung der Spannung von Dämpfen ist und auf dem für Petroleum durch directe

1) C. Schorlemmer, *Proceed. of the Royal Soc.* XV No. 84 p. 131; *Journ. für prakt. Chemie* XCVIII p. 242 u. 292; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 143; *Zeitschrift für Chemie* 1865 p. 242.

2) Bigelow, *Breslaner Gewerbebl.* 1866 No. 44; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 1421; *Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.* 1866 p. 564; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 428.

3) *Jahresbericht* 1864 p. 675.

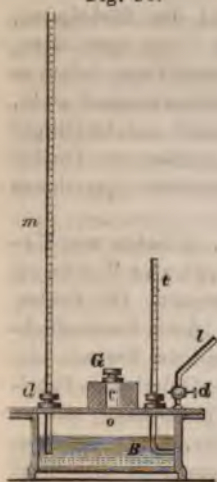
4) *Jahresbericht* 1865 p. 749.

5) Salleron u. Urbain, *Les Mondes* 1866 p. 127; *Compt. rend.* LXII p. 43; *Monit. scientif.* 1866 p. 104; *Bullet. de la société chim.* 1866 Juin p. 477; *Zeitschrift für analyt. Chemie* 1866 p. 247; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 397; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 164.



Versuche bestätigten Princip beruht, dass die Entflammbarkeit von Flüssigkeiten, die entzündliche Dämpfe entwickeln, bei einer bestimmten Temperatur der Spannung der Dämpfe proportional ist, welche sie bei

Fig. 54.



dieser Temperatur entwickeln. In der nebenstehenden Abbildung (Fig. 54) bezeichnet *B* eine kleine Kupferbüchse, welche durch die gerändelte Scheibe *dd* hermetisch verschließbar ist. Durch diese Scheibe geht eine in Millimeter getheilte gläserne Manometerrohre von 0,30—0,35 Meter Länge, sowie ein kleines Thermometer *t*. Ausserdem befindet sich in ihr eine kreisförmige Oeffnung *o*, die geschlossen werden oder die Verbindung der Büchse *B* mit der in dem Gleitstücke *G* befindlichen Kammer *c* herstellen kann, je nachdem man *G* auf der Scheibe nach rechts oder links bewegt. Alle Theile lassen sich behufs der Reinigung mit grösster Leichtigkeit auseinander nehmen. Beim Gebrauch giesst man in die Büchse *B* 50 Kubikcent. Wasser, bringt das Gleitstück *G* in eine solche Stellung, dass die Oeffnung *o* geschlossen wird, bringt dann in die Kammer *c* einige Kubikcent. des

zu prüfenden Oeles, schliesst diese Kammer luftdicht und bringt den ganzen Apparat in einen mit Wasser gefüllten Apparat, um ihm eine gleichförmige Temperatur zu geben, die er während des ganzen Versuches behalten muss. Hat er dieselbe erreicht, so comprimirt man die Luft in *B* etwas, indem man durch die mit einem kleinen Hahn versehene Röhre *l* bläst, bis die Flüssigkeit bis zum Nullstrich des Manometers steigt. Dann verschiebt man das Stück *G* so weit, dass die Unterseite der Kammer *c* mit der Oeffnung *o* zusammentrifft, wobei das Oel aus dieser Kammer in die Büchse *B* fällt und durch ein gleiches Volumen Luft ersetzt wird. Die Einführung des Oeles ändert also den Luftdruck in der Büchse nicht; aber dieser Druck wird durch die Spannung der Dämpfe des Petroleum vergrössert, das sich auf dem Wasser ausbreitet und diese Druckzunahme wird durch das Manometer *m* angegeben. Ist die Manometersäule stationär geworden, so liest man ihren Stand, sowie gleichzeitig den Stand des Thermometers *t* ab. Man erhält dadurch in Millimeter Wasser die Spannung der Dämpfe des zu untersuchenden Oeles, welche einer bestimmten Temperatur entspricht, kann also durch Vergleich dieser Zahl mit der bekannten Spannung der Dämpfe eines Normalpetroleums bei gleicher Temperatur auf den Werth der geprüften Sorte schliessen. Zur Bestimmung

der Dampfspannung eines und desselben Oeles bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 35° C. haben Salleron und Urbain Versuche mit einem Petroleum angestellt, das durch Destillation von 2500 Liter Rohpetroleum gewonnen und von allen Produkten von weniger als 0,735 und mehr als 0,820 spec. Gewicht frei war.

Temperatur.	Dampfspannung in Millimtrn. Wasser.	Temperatur.	Dampfspannung in Millimtrn. Wasser.
0° C.	34,5	18	73
1	36	19	76
2	37,5	20	79
3	39	21	82,5
4	41	22	86
5	43	23	90
6	45	24	95
7	47	25	100
8	49	26	105
9	51	27	110
10	53	28	116
11	55	29	122
12	57	30	129
13	59	31	136
14	61,5	32	144
15	64	33	155
16	67	34	163
17	70	35	174

Es kann also die Dampfspannung von 64 Millimeter bei 15° C. als die äusserste angenommen werden, welche ein käufliches Petroleum zeigen darf.

Zur Prüfung des Petroleum auf seine Entzündbarkeit hat F. F. Kuckla<sup>1)</sup> (in Wien) einen Apparat construirt, der auf gleichem Princip beruht, wie das bekannte Naphtometer von L. Parrish<sup>2)</sup> und ähnliche Instrumente. Der Apparat besteht aus einem gezogenen Messingcylinder, in den ein gegossener Deckel und Boden geföhthet ist. Der Deckel hat 2 Oeffnungen: durch die eine geht eine Thermometerröhre, deren Kugel bis auf 1'' Abstand vom Boden reicht und für die auf dem Deckel eine Scala von 100° R. angebracht ist. Die andere Oeffnung des Deckels ist nach unten verjüngt und mit einem doppelten feinen Drahtgewebe zur Verhinderung des Durchbrennens versehen; darüber ist ein oben und unten offener verticaler gezogener Messingcylinder aufgesetzt. Beim Gebrauch giesst man durch die zweite Oeffnung nach Abnahme des Cylinders  $\frac{1}{3}$  Wasser und  $\frac{2}{3}$

1) F. F. Kuckla, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 782; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 505.

2) Jahresbericht 1864 p. 675; 1865 p. 749.



Petroleum in den Apparat, setzt den Cylinder wieder auf und erhitzt das Instrument, etwa auf einer heissen Heerdplatte. Zeigt das Thermometer die höchste Temperatur, welche man als zulässig angenommen hat, so hält man ein in Weingeist getauchtes, auf einen Draht aufgestecktes Stückchen Schwamm, nachdem man es angezündet hat, an die Oeffnung des aufgesetzten Cylinders. Erfolgt eine Explosion, so ist das Petroleum nicht für den Gebrauch geeignet. Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass Petroleum, welches sich erst bei  $80^{\circ}\text{C}$ . im Cylinder entzündet, nicht nur in Betreff der Feuergefährlichkeit, sondern auch in Bezug auf Leuchtkraft genügende Garantie gewährt.

H. Hager<sup>1)</sup> beschreibt einen einfachen Destillationsapparat zur Prüfung des Brennpetroleum's (Petrosolaröl), in welchem das Petroleum in einem Bade aus Glycerin und trockenem krystallisirtem Chlorcalcium bis auf  $125^{\circ}\text{C}$ . erhitzt wird. Bei einem guten Petroleum destillirt kaum ein Tropfen über. Eine Verfälschung mit Destillaten aus Braunkohle und Torf giebt sich (wie schon früher<sup>2)</sup> gefunden) durch die starke Erwärmung beim Mischen mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure kund. Bei gutem Petroleum beträgt die Erwärmung höchstens  $5^{\circ}$ , bei Gegenwart der erwähnten Destillate aber  $20-50^{\circ}$  und mehr.

Verfälschung des Petroleum's. Das in Cöln erscheinende Amtsblatt enthält folgende Bekanntmachung der königlichen Regierung<sup>3)</sup>: Das Petroleum wird in der jüngsten Zeit vielfach verfälscht, und zwar hauptsächlich in der Weise, dass man die schweren, sonst nicht zur Beleuchtung verwendbaren Paraffinöle durch Zermischung von Petroleumessenz (Naphta), welche ein specifisches Gewicht von 0,750 hat, auf ein specifisches Gewicht von etwa 0,800 bringt. Solche Oele, welche sich der äusseren Erscheinung nach fast gar nicht von dem reinen Petroleum unterscheiden, indem höchstens ein stärkerer Geruch bei denselben vorwaltet, sind sehr leicht entzündlich und deshalb im Gebrauch sehr gefährlich. Wird nun Essenz zu einem schweren Oele von 0,830 spec. Gewicht gesetzt, so treten beim Brennen von Lampen folgende Erscheinungen ein: Im Anfange kommt grösstentheils eine Auflösung von schwerem Oel in Essenz zur Verbrennung, indem durch die Einwirkung der Wärme auf das Oel im Dochte ein Theil des schweren Oels im Dampfe der Essenz gelöst zur Verbrennung kommt. Mit dem Consum der Essenz hört auch die Verbrennung des schweren Oels auf; die Flamme geht zurück; es findet eine Verkohlung des Dochtes und späterhin ein Russen statt. Um

1) H. Hager, Pharm. Centralhalle Bd. VII p. 233; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 244.

2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 514.

3) Polyt. Centrallbl. 1866 p. 555.

dieses zu vermeiden, hat man gutes Petroleum von 0,790 bis 0,795 spec. Gew. zugesetzt, oder aber die schweren Oele von nur 0,820 spec. Gew. genommen. Es wird hierdurch zwar ein grösserer Consum des schweren Oels bedingt; es treten jedoch schliesslich ebenfalls die oben genannten Uebelstände beim Brennen der Lampen ein. In einem Falle wurde ein solches verfälschtes Oel, welches ein spec. Gew. von 0,800 hatte, näher untersucht, wobei sich ergab, dass dasselbe in 100 Raumtheilen aus ca. 25 Volumen Essenz von 0,750 spec. Gew., 20 Volumen gutem Petroleumbrennöl von 0,790 spec. Gew. und 50 Volumen schwerem Oele, sogenanntem Schmier- oder Paraffinöl, von 0,830 spec. Gew. bestand. Zur Erkennung eines solchen Gemisches giebt es ein einfaches Mittel. Man mischt nämlich in einem passenden Gefäss einen Raumtheil mit kaltem Wasser zusammen, rührt das Gemisch gut um und giesst eine einen starken Strohhalm dicke Schicht des fraglichen Oels darauf. Ist dasselbe frei von Essenz, so kann es durch einen brennenden Fidibus nicht entzündet werden. Uebersteigt aber der Essenzgehalt 12 Proc., so entzündet sich das Oel jedenfalls. Wir machen das Publikum hiermit auf diese gefährliche Mischung aufmerksam und warnen vor dem Gebrauch derselben als Beleuchtungsmaterial, da aus ihrer leichten Entzündlichkeit viele in der neuesten Zeit durch Explosionen herbeigeführte Unglücksfälle entstanden sind.

J. Green<sup>1)</sup> (in New-York) hat sich ein Verfahren zum Geruchlosmachen des Petroleums patentiren lassen. Dasselbe besteht darin, dass das Petroleum in einem Behälter, nachdem aus demselben die Luft ausgepumpt worden, umgerührt wird, wodurch der Riechstoff in Gasform frei und eine weit bessere Qualität des Oeles erzielt wird. Der eigenthümliche Petroleumgeruch verschwindet bei dieser Behandlung in solchem Grade, dass manche Proben fast für Olivenöl gehalten werden könnten. Auch Naphta wird dadurch leicht geruchlos gemacht. Das auf diese Weise behandelte Oel wird verhältnissmässig so schwer entzündlich, dass die ganze Menge der gewonnenen Naphta mit dem Oel behandelt oder vermischt werden kann, und der Entzündungspunkt über 430°C., also noch über dem des bisher mit chemischen Mitteln behandelten (d. i. geruchlos gemachten) Oeles liegt. Bei dem gewöhnlichen Verfahren beträgt der Aufwand an Chemikalien ungefähr 5 Cents per Gallon; die Kosten des neuen Verfahrens beschränken sich auf die Ausgaben für die Steinkohlen, welche zur Erzeugung der für den Betrieb des Apparates nöthigen Kraft erforderlich sind. Die Wichtigkeit einer solchen Kostenersparniss leuchtet ein, wenn in Er-

1) J. Green, *Scientif. American* XIII p. 383; *Dingl. Journ.* CLXXX p. 144; *Bullet. chim.* 1866 Oct. p. 350; *Polyt. Centrabl.* 1866 p. 873.



wägung gezogen wird, dass die tägliche Ausbeute an Petroleum in Amerika 10,000 Barrels beträgt. (Professor Doremus in New-York spricht sich über den Werth des vorstehenden Verfahrens sehr günstig aus.)

Um den unangenehmen Geruch des Erd- und Solaröles zu entfernen, wird empfohlen<sup>1)</sup>, diese Oele 2—3 Tage mit einem geringen Zusatz von Chlorkalk in Berührung zu lassen. (Auch eine Lösung von Natron-Plumbat ist zu diesem Zwecke sehr zu empfehlen. W.) Bei der Untersuchung einiger Sorten Paraffinöl fand H. Vohl<sup>2)</sup> in denselben einen hohen Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen; die Proben entwickelten beim Sieden ganz bedeutende Mengen schwefliger Säure; in dem weitem Verlaufe der Destillation wurde das Destillat durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt und schliesslich trat eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Der ausgeschiedene Schwefel war offenbar das Zersetzungsprodukt der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes. Die schweflige Säure zeugt von nachträglicher kalter Behandlung der Oele mit concentrirter Schwefelsäure, der Schwefelwasserstoff dagegen von der Anwesenheit geschwefelter Kohlenwasserstoffe, welche in Folge nachlässiger Behandlung der Rohöle zurückgeblieben waren. Bei der kalten Behandlung der Oele mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich stets ein Theil der letztern mit den Kohlenwasserstoffen zu gepaarten Säuren, wahrscheinlich unterschwefelsauren Verbindungen, die durch Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzbar sind, vielmehr mit denselben Salze bilden, welche nicht absolut unlöslich in den Oelen sind, und denselben bei der Benutzung zur Beleuchtung wie zum Schmieren höchst unangenehme Eigenschaften ertheilen, theilweise dieselben für diese Zwecke sogar ganz unbrauchbar machen können. — Weiter zeigten die fraglichen Oele einen Gehalt an Fluor, der sie ungeeignet macht sowohl zum Schmieren, da das Fluor die Metalle angreift, wie zum Beleuchten, da beim Brennen das höchst giftige Fluorwasserstoffgas gebildet wird. Dieser Fluorgehalt rührte daher, dass die Paraffinöle durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure gebleicht worden waren; es wird dabei ihr Geruch zwar sehr vortheilhaft modificirt, aber es geht auch ein Theil der Oele eine Verbindung mit dem Fluor ein, welche ohne vollständige Zerstörung der organischen Körper nicht mehr zu beseitigen ist.

Hager<sup>3)</sup> fand, dass Schwefelkohlenstoff ein gewöhnlicher Begleiter der flüchtigen Theile des Petroleums sei.

1) Polyt. Notizbl. 1867 No. 1; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 165.

2) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXXII p. 397; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 5.

3) Hager, Pharm. Centralhalle 1866 p. 393; Dingl. Journ. CLXXXIII p. 165.

Um Petroleum gefahrlos abzu ziehen, ein- und auszumessen, construirte F. F. Kuckla<sup>1)</sup> (in Wien), einen einfachen Apparat. Derselbe besteht aus einem Cylinder von Messing, Weissblech oder Zink von beliebigen Dimensionen, der auf dem Deckel eine hermetisch verschliessbare Oeffnung zum Eingiessen von Wasser und seitlich unter dem obern Rande ein nach unten gekrümmtes Ablaufrohr hat. Der Cylinder ist mit dem Hahne des Fasses, aus welchem Petroleum abgezogen werden soll, mittelst Verschraubung durch ein Fugenstück verbunden, das durch den Deckel des Apparats in ein durch denselben bis auf 1" Abstand vom Boden führendes Messingrohr mündet. Nachdem der Apparat mit Wasser gefüllt und die Einfüllöffnung hermetisch geschlossen ist, wird der Hahn des Fasses geöffnet, das Petroleum fliesst durch das Rohr gegen den Boden des Cylinders und theilt sich hier in Blasen, die, specifisch leichter als das Wasser, durch dasselbe emporsteigen, vor dem Ausflusse durch das Ablaufrohr sich vereinigen und so gänzlich isolirt von dem Inhalte des Fasses in das vorgestellte Handgefäss fliesen.

Wittstein<sup>2)</sup> empfiehlt das Petroleum als erprobtes Mittel gegen Ameisen.

Wie unter *Gasbeleuchtung* erwähnt ist, stellt H. Hirzel aus Petroleum und Rückständen von der Destillation des Petroleums Petroleumgas in einem besondern Apparat dar, dem alle Beachtung zu schenken ist.

### Paraffin- und Solarölindustrie.

G. Lunge<sup>3)</sup> lieferte eine Schilderung der Paraffinölfabrik von J. Young in Schottland, welche als Rohmaterial die Bogheadkohle anwendet, bei deren Lagerstätte (zu Bathgate bei Torbanehill) eine Fabrik errichtet wurde, welche bald die grossartigsten Dimensionen annahm. Die Auffindung der nordamerikanischen Petroleumquellen that der Industrie des Paraffinöles kaum einen Abbruch; wenigstens muss man diess daraus schliessen, dass nach Ablauf von Young's Patent, welches sich nicht nur auf Boghead-, sondern auf alle Arten von Kohle erstreckte, sofort in England und namentlich in Schottland eine Menge von ähnlichen Fabriken entstanden. Die Lage von Young's Fabrik zu Bathgate, ganz nahe dem Fundorte des Rohmaterials, giebt ihr aber einen grossen Vortheil über alle Con-

1) F. F. Kuckla, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 782; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 508.

2) Wittstein, Dingl. Journ. CLXXXI p. 160.

3) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXI p. 456; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 23.



currenten, ebenso wie ihr enormer Umfang. Schon vor einigen Jahren beschäftigte sie über 600 Arbeiter; mit ihr verbunden war eine eigene Fabrik zur Darstellung der bei der Reinigung der Oele verwendeten Schwefelsäure, sowie auch eine Sodafabrik zur Darstellung des erforderlichen Aetznatrons. Seitdem aber hat Young sein Geschäft an eine Actiengesellschaft, angeblich für  $1\frac{1}{2}$  Millionen Pfund Sterling abgetreten, ohne die Leitung aufzugeben, und die Fabrik ist kürzlich noch auf das Doppelte erweitert worden. Young hat durchweg das Princip der senkrechtstehenden Retorten zur Destillation des Rohmaterials eingeführt, welches vor dem der horizontalen Retorten folgende Vorzüge hat. Die Arbeit geht in den stehenden Retorten ganz continuirlich, nicht stossweise, wie bei den liegenden; es entsteht kein Verlust durch Verbrennen der Dämpfe während des Chargirens; vor Allem aber ist es möglich, die Retorten immer auf ganz gleicher Temperatur zu halten, und dabei das Material während seines Herabsenkens einer sich ganz allmählig steigenden Hitze auszusetzen, welches gerade die günstigste Bedingung für die Erzeugung von reichlicher Menge und guter Qualität von Oel ist. Seine Retorten sind stehende gusseiserne Cylinder von 11 Fuss Höhe, welche zu je vier in einem Ofen so eingemauert sind, dass sie oben etwas aus demselben herausragen; auch tritt eine Verlängerung derselben unten aus dem Ofen hervor und taucht dort in ein flaches Gefäss mit Wasserabsperrung ein, wie es unten näher beschrieben werden wird. Die Feuerung befindet sich am tiefsten Punkte des Ofens, und die Feuerzüge steigen nach oben hin, so dass ganz von selbst die Temperatur der Retorte von unten nach oben hin abnimmt. Das untere Drittel der Retorten ist mit einem Mantel von feuerfesten Steinen zum Schutze vor dem Verbrennen versehen, weil dieser Theil sich in schwacher Rothgluth befindet; die oberen zwei Drittel der Retorte sind unbekleidet. Der Verschluss des oberen Endes ist folgender. Fest mit ihm verbunden ist ein Fülltrichter, welcher mit dem Inneren der Retorte durch eine kreisförmige Oeffnung communicirt. Eine etwas grössere eiserne Kugel ist innerhalb der Retorte an einer Kette aufgehängt, welche durch die Oeffnung hindurch und dann über eine feste Rolle nach abwärts geht; an diesem Ende der Kette ist ein Gegengewicht angebracht, welches durch seinen Zug die Kugel fest an die Oeffnung der Retorte andrückt. Dieses Kugelventil hält schon an sich fast ganz dicht, und es genügt zum vollkommenen Verschlusse, etwas Sand in die Fuge zu streuen. Wenn die Retorten eine neue Charge erhalten sollen, so wird der Fülltrichter mit Bogheadkohle gefüllt, welche vorher durch eine Zahnwalze klein gebrochen ist; das Ventil wird durch Lüftung des Gegengewichtes auf einen Augenblick geöffnet, so dass die Kohle in das Innere der Retorte stürzt, dann sofort wieder geschlossen und durch eine Hand voll Sand von Neuem luftdicht. Vorher

aber wird schon Raum in der Retorte gemacht, indem man unten eine hinreichende Menge verbrauchten Materiales auszieht. Wie oben erwähnt, ist die Retorte mit einem Ansätze versehen, welcher unterhalb des Ofens in ein flaches Gefäss tritt, das mithin den Boden der Retorte bildet, ohne aber in Verbindung mit deren Seitenwänden zu stehen; ein luft- und gasdichter Schluss wird durch das in dem Gefässe enthaltene Sperrwasser bedingt. Mit Hülfe dieser Einrichtung kann man den Destillationsrückstand ohne jede Unterbrechung des Betriebes in beliebigen Zwischenräumen und Quantitäten ausziehen; dabei wird jedesmal die Kohle innerhalb der Retorte nach dem heisseren Unterende hin nachsinken, und schliesslich ganz erschöpft in dem mit Wasser lutirten Ansätze ankommen. Der Destillationsrückstand enthält noch sehr viel Kohlenstoff, kann aber doch nicht als Kohle angesehen und benutzt werden, weil die Menge der erdigen Bestandtheile in ihm zu gross ist, um seine Verwendung als Brennmaterial zu ermöglichen; der Rückstand ist ebenso werthlos wie der von der Destillation bituminöser Schiefer im Allgemeinen, und man sieht sich genöthigt, ihn auf Halden zu stürzen. Für die Verwendung der Bogheadkohle in weiteren Entfernungen, z. B. zur Gasbereitung, ist der Umstand sehr wichtig, dass man die Fracht für das todte Gewicht des Rückstandes mittragen muss, während bei gewöhnlichen Kohlen der Retortenrückstand als Koks so werthvoll ist. Es dauert im Ganzen drei Stunden, ehe die Kohle, welche oben chargirt wird, als Rückstand unten ausgescharrt wird. Je vier Retorten sind in einem gemeinschaftlichen Ofen eingemauert und werden von einem Arbeiter bedient; im Ganzen befanden sich schon in der alten Anlage 150 Retorten.

Die bei der Destillation entwickelten Dämpfe und Gase werden durch ein seitlich angebrachtes Rohr abgeführt und passiren ein System von Luft- und Wassercondensatoren, ganz ähnlich dem bei der Gasfabrikation; doch sind natürlich Scrubber weder erforderlich noch vorhanden. In der That bildet auch ein Gasometer den Schluss. Nur ist eben das Verhältniss der Theile ein ganz verschiedenes von dem bei der eigentlichen Gasbereitung; während bei der letztern nur wenig Theer und sehr viel Gas entsteht, ist in dem vorliegenden Falle der Theer die Hauptsache und es entsteht nur eine verhältnissmässig unbedeutende Menge von Gas. Uebrigens ist dieser Theer völlig verschieden von dem Gastheer und wird daher in der Regel und geeigneter als Rohöl bezeichnet. Der Haupttheil des Condensationsapparates ist, wie auch beim Leuchtgase, ein System von senkrechten, abwechselnd oben und unten in Communication stehenden eisernen Röhren, welche die Abkühlung der durchstreichenden Dämpfe durch ihre grosse Berührungsfläche mit der Luft bewirken. Das in allen diesen Apparaten *condensirte Rohöl* fliesst in einen grossen allgemeinen Behälter,



welcher in die Erde versenkt ist und aus Mauerwerk in Cement besteht. Besondere Vorsicht ist getroffen, um eine Entzündung des Oeles zu verhüten oder, wenn sie noch eintreten sollte, das Feuer sofort wieder löschen zu können. Zu diesem Zwecke ist der Behälter mit einem eisenblechernen Dache überdeckt, welches nur zwei mit Fallthüren versehene Oeffnungen hat; die Fallthüren kann man von einiger Entfernung aus durch Stangen schliessen und dadurch den Luftzutritt gänzlich abhalten, die Flamme des brennenden Oeles würde also sofort erstickten müssen. Zum Ueberfluss ist noch ein Dampfrohr mit freier Oeffnung unter das Dach geführt; man kann also schon durch einen Dampfstrahl die Luft austreiben und die Flamme löschen. Bekanntlich ist überhaupt Dampf in vielen Fällen ein besseres Löschmittel als Wasser. Ganz in ähnlicher Weise wurden in Young's Fabrik die übrigen Vorrathsgefässe gesichert.

Nach Angabe Young's selbst soll man aus einer Tonne Bogheadkohle über 100 Gallons Rohöl erhalten, was beinahe dem halben Gewicht entspricht; bei den verschiedenen Reinigungsprocessen gehen davon 33 Proc. verloren und nur zwei Drittel erscheinen als verkäufliche Endprodukte. Das erste Stadium der Verarbeitung des Rohöles ist dessen Rectification in grossen, horizontal liegenden Cylindern von Eisenblech, welche einigermaassen Dampfkesseln ähnlich sind; doch ragt das eine Ende bis an die Vorderseite des Mauerwerks hervor und ist mit einer Ausräumöffnung für die Koks versehen, welche natürlich während der Destillation durch einen Deckel geschlossen ist. Die Destillation wird hier so weit getrieben, bis eben nur Koks in der Retorte zurückbleiben, welche durch die erwähnte Oeffnung ausgeräumt werden und ein ausgezeichnetes Brennmaterial geben. Natürlich leiden die Rectificationsretorten sehr bei dieser Art Arbeit, weil man die Hitze bis zu voller Rothglut steigern muss, und das Eisen verbrennt sehr schnell. Die Frage liegt nahe, warum man in den Retorten die Destillation so weit treibt und nicht wie bei der Verarbeitung des Steinkohlentheers verfährt, wo man in den eisernen Blasen nur bis zur Pechconsistenz abdampft und das Pech dann in besonderen gemauerten Muffelöfen bis zur Koksbildung destillirt. Dabei kann man eine weit grössere Schonung und Dauer der Apparate erreichen; aber es ist allerdings zu bedenken, dass bei dieser Art Verarbeitung immer ein bedeutender Verlust an Oel aus den Muffelöfen stattfindet; dies hat beim Steinkohlentheer nicht so viel zu sagen, weil seine schwer flüchtigsten Oele gerade den geringsten Werth haben; aber bei dem Rohöl aus Bogheadkohle ist das Verhältniss das umgekehrte, und die schweren, an Paraffin reichsten Oele sind hier zu werthvoll, als dass man mehr als nöthig von ihnen verloren geben darf. Verf. glaubt, dass dieser Grund überwiegend ist und die Schonung des Eisens dagegen zurück-

tritt. Als Condensationsvorrichtung für die betreffenden Retorten dient ein eisernes, in einem langen Wassertroge ruhendes Rohr und, wie beim Gastheer, reicht ein ganz geringer Zufluss von kaltem Wasser hin, um die Temperatur des Kühlwassers auf der richtigen Höhe zu erhalten; dasselbe muss gegen das Ende der Arbeit hin ganz warm werden, damit sich nicht das Condensationsrohr durch ausgeschiedenes Paraffin verstopft. Eine Fraktionirung der Produkte scheint hier noch nicht stattzufinden, sondern sie scheinen ungetrennt aufgefangen zu werden.

Das Produkt dieser ersten Rektifikation, deren Zweck hauptsächlich die Trennung von dem mechanisch übergerissenen Kohlenstoff (Koks) ist, wird nun der chemischen Reinigung unterworfen. Zuerst wird es in kreisförmigen Mischgefässen mit Rührwelle der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure unterworfen; die Agitation wird etwa eine Stunde fortgesetzt und die Masse dann der Ruhe überlassen, bis sich das klare Oel von dem theerigen Sedimente vollständig abgeschieden hat. Die Menge der Schwefelsäure wird bis zu 10 Proc. vom Oele genommen; ihre Concentration ist die grösste mögliche (1,840 spec. Gewicht) und sie wird bis zu dieser Stärke an Ort und Stelle durch Eindampfung in Glasretorten gebracht, wie es in den meisten englischen Fabriken üblich ist. Der Reinigungsrückstand wird zur Trockniss abgedampft und verbrannt, um ihn wegzuschaffen; eine irgend vortheilhafte Verwendung der gebrauchten Reinigungssäure, wenn grössere Quantitäten davon continuirlich abfallen, ist kaum möglich, wenigstens gilt dies für englische Verhältnisse. Der Behandlung mit Schwefelsäure folgt wie gewöhnlich diejenige mit starker Natronlauge; die letztere wird aber nach dem Gebrauche immer wieder verworthen, indem man sie zur Trockniss abdampft, in einem Flammenofen calcinirt, das Produkt mit Wasser behandelt und die Lösung wieder durch Kalk kaustisch macht.

Das so gereinigte Oel wird nun nochmals destillirt und diesmal die Produkte fraktionirt. Als erstes flüchtigstes Produkt erhält man eine Art *Naphta*, welche noch einmal in einer Dampfblase rektificirt wird und dann ein spec. Gewicht von 0,750 zeigt. Sie hat ähnliche Eigenschaften wie die Naphta aus Steinkohlentheer und theilt viele von deren Verwendungen, z. B. zum Brennen in den eigenthümlichen Sternbrennern ohne Docht und Cylinder, zum Auflösen von Kautschuk etc. Es kommt darauf an, sie möglichst vollständig von dem nächsten viel wichtigeren Produkte, dem Brennöl (*Paraffinöl*), zu trennen. Das letztere muss so geringe Flüchtigkeit besitzen, dass es sich durch einen brennenden Körper nicht entzünden lässt, ehe nicht seine eigene Temperatur auf  $60^{\circ}$  C. gestiegen ist. Wenn seine *Entzündlichkeit* bedeutend unter dieser Grenze läge, so würde seine



Verwendung und Lagerung gefährlich sein und die letztere würde sehr bedeutenden, durch ein Gesetz festgestellten Beschränkungen unterliegen; es liegt also im Interesse des Fabrikanten, die Qualität in dieser Hinsicht immer vorwurfsfrei zu erhalten. Young's Paraffinöl steht dem gereinigten Petroleum, wie überhaupt in den meisten Stücken, auch hierin voran; bei dem letzteren liegt die Entzündlichkeitstemperatur zwischen  $43^{\circ}$  und  $53^{\circ}$  C. Auch ist der Brennwerth des Young'schen Oeles um ein Viertel grösser als der des Petroleums. Gutes Paraffinöl muss ganz durchsichtig klar und von blassgelber Farbe sein und etwa 0,825 spec. Gewicht zeigen. Das letzte Produkt ist das Schmieröl, in welchem zugleich das Paraffin aufgelöst ist. Bekanntlich krystallisirt das Paraffin nur während der Winterkälte einigermaassen vollständig aus, und in deutschen derartigen Fabriken lässt man deshalb das Oel bis zum Winter lagern. Dies wäre bei dem Umfange von Young's Fabrikbetrieb ganz unausführbar und die Erfindung der ersten Eismaschine (der Aethermaschine) wurde deshalb an jenem Orte sofort benutzt, um mit ihrer Hülfe das Oel während des ganzen Jahres bis zu dem erforderlichen Grade abkühlen zu lassen. Seit einigen Jahren aber bedient man sich der Eismaschine von Kirk<sup>1)</sup>, dem Obergeringieur der Fabrik, deren Princip die Abkühlung von Salzlauge durch die Ausdehnung von comprimierter und zugleich auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlter Luft ist. Die in Young's alter Fabrik thätige Maschine entsprach einer Produktion von 40 Ctr. Eis in 24 Stunden. Das aus dem abgekühlten Oele auskrystallisirte Paraffin wird wie gewöhnlich durch hydraulische Pressen von dem Schmieröl getrennt und in der bekannten Weise weiter gereinigt. Es wird in Young's Fabrik nicht zu Kerzen verarbeitet, sondern kommt in Blöcken in den Handel. Die Ausbeute beträgt 24 Pfd. aus einer Tonne Bogheadkohle von 2240 Pfd., also etwa 1 Proc.

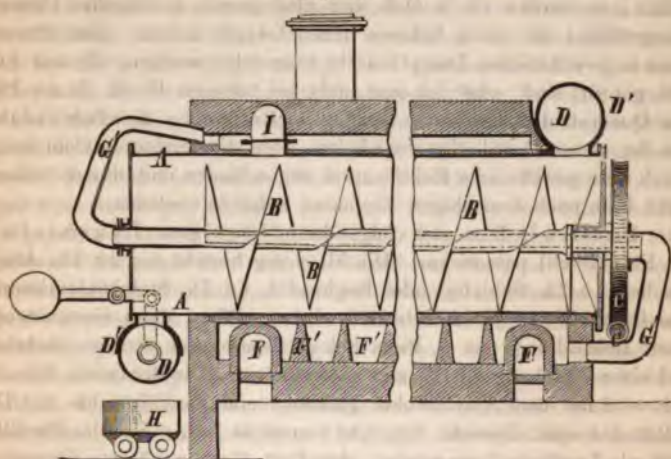
J. Dougan<sup>2)</sup> liess sich (für England) einen Apparat zur Destillation bituminöser Kohle zum Zwecke der Gewinnung flüssiger Leuchtstoffe patentiren. A (Fig. 55) ist eine lange cylinderförmige, eiserne, äusserlich mit feuerfester Thonmasse oder feuerfesten Ziegeln bekleidete Retorte. Dieselbe wird mittelst der Feuerungen F erhitzt. Die Feuerluft strömt zu diesem Zweck zunächst durch spiralförmige Canäle, welche durch die Scheidewände F von einander getrennt sind, rings um die Retorte herum, tritt dann in das Rohr G, durchströmt die hohle Axe der Retorte und entweicht am

1) Jahresbericht 1865 p. 289 u. 573.

2) J. Dougan, London Journ. 1866 June p. 229; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1478.

anderen Ende derselben durch ein Rohr  $G'$  in die Esse. Mit der hohlen Axe ist eine Schraubenfläche  $B$  verbunden, welche, indem die Axe in Umdrehung gesetzt wird, die an dem einen Ende der Retorte

Fig. 55.



in dieselbe eingefüllte Kohle langsam nach dem anderen Ende derselben fortschiebt. Die Drehung der Axe wird durch das auf dem Ende derselben sitzende verzahnte Rad  $C$  und die Schraube ohne Ende  $C'$  bewirkt. Zum Beschicken der Retorte mit der zu destillirenden Kohle ist an dem einen Ende derselben oberhalb ein Apparat angebracht, welcher aus einem Cylinder  $D$  besteht, der in einem andern halben Cylinder  $D'$  sich langsam umdreht. Letzterer hat unten seiner ganzen Länge nach eine Oeffnung, welche mit dem Retortenraume communicirt; der Cylinder  $D$  hat eine entsprechende Oeffnung. Wenn der letztere eine solche Lage hat, dass seine Oeffnung oben ist, wird er durch einen Rumpf oder in sonstiger geeigneter Art mit Kohle gefüllt. Indem er sich nun dreht, kommt seine Oeffnung nach unten, so dass sie auf die Oeffnung von  $D'$  trifft; die Kohle fällt dann in die Retorte. Wenn die Oeffnung des Cylinders  $D$  wieder nach oben gekommen ist, wird derselbe aufs Neue beschickt u. s. w. Am anderen Ende der Retorte befindet sich unten ein ähnlicher Apparat, mittelst dessen der Destillationsrückstand aus der Retorte geschafft wird. Die Lager der Axe des Cylinders  $D$  hängen hier, damit derselbe erforderlichen Falls herunter gelassen werden könne, an dem einen Ende eines Hebels, dessen anderes Ende beschwert ist. Die bei der Destillation



entwickelten flüchtigen Produkte werden durch Röhren *II* dem Condensator zugeführt.

J. Young<sup>1)</sup> (zu Limefield in Schottland) liess sich ein Verfahren der Umwandlung von Schwerölen in Leichtöle (für England) patentiren. Werden erstere nämlich unter Druck destillirt, so werden sie in Oele von niedrigerem specifischen Gewicht übergeführt, die einen höheren Handelswerth haben. Der Process kann in gewöhnlichen Dampfkesseln ausgeführt werden, die auf 100 Pfd. geprüft sind, obgleich man nicht bei höherem Druck als 20 Pfd. pro Quadratzoll zu arbeiten braucht. Es können die Rohprodukte von der ersten Destillation verarbeitet oder die leichteren Oele zuerst durch eine gewöhnliche Rectification abgeschieden und nur die schwereren Oele nach dem obigen Verfahren behandelt werden.

Baudin<sup>2)</sup> liess sich folgenden flüssigen Leuchtstoff (in Frankreich) patentiren. Die Mischung besteht aus 20 Th. Amylalkohol, 40 Th. Schiefer- oder Bogheadöl, 40 Th. Steinkohlentheeröl. Das Gemisch der beiden letzteren wird destillirt, dann einer successiven Behandlung mit 5 Proc. Schwefelsäure und 2 Proc. Aetzkali und einer Waschung mit Wasser unterworfen. Die decantirte Flüssigkeit wird mit dem Amylalkohol gemischt und destillirt, bis das Destillat das spec. Gewicht von 0,860 erreicht hat. Nur das Destillat wird als Leuchtstoff verwendet, der Rest für die nächste Operation zurückgestellt.

St. Macadam<sup>3)</sup> zeigte durch Versuche die giftige Wirkung des Rohparaffinöls und seiner Rectificationsprodukte auf Fische.

G. Tissandier<sup>4)</sup> sucht aus dem Theer der Aepfel-trestern (neben einem gelben Farbstoffe) Paraffin darzustellen.

J. Attfield<sup>5)</sup> lieferte eine Untersuchung der Kohlen auf ihre Ausbeute an Oel. Bei der Verarbeitung von Kohle und bituminösem Schiefer auf Oel in grossem Maassstabe wird die Kohle bekanntlich einfach in grossen Retorten erhitzt und das abdestillirende Oel, Wasser und Gas in passenden Behältern aufgesammelt, während in den Retorten Koks zurückbleibt. Bei der Werthbestimmung eines ölgebenden Materials hat der Chemiker diesen Vorgang im Kleinen

1) J. Young, Génie industriel, 1866 Nov. p. 278; Dingl. Journal CLXXXIII p. 151; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 388.

2) Baudin, Bullet. de la société chim. 1866 Dec. p. 507.

3) St. Macadam, Chemie. News 1866 No. 353 p. 110; Dingl. Journ. CLXXXII p. 315.

4) Jahresbericht 1866 p. 555.

5) J. Attfield, Chemical News 1866 No. 352 p. 98; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 503.

nachzuahmen, zugleich aber für das getrennte Aufsammeln der verschiedenartigen Produkte zu sorgen. Eine gute Werthbestimmung solcher Materialien hat man auf die Weise ausführen zu können geglaubt, dass man 10—20 Grm. desselben in einen Porcellantiegel brachte, letzteren in einem weit grösseren gewöhnlichen Tiegel in Holzkohle einbettete und das Ganze 1—2 Stunden in einem gewöhnlichen Ofen erhitze; dabei entweichen die flüchtigen Stoffe und in dem innern Tiegel bleibt Koks zurück; aus der Gewichts-differenz der Kohle und des zurückbleibenden Koks bestimmt man die Menge der flüchtigen Substanzen. Das Verfahren ist wegen seiner Einfachheit vielfach angewendet worden, die Resultate verdienen aber nur ein geringes Vertrauen. Wird nur ein kleines Verhältniss flüchtiger Substanzen gefunden, so ist daraus allerdings zu schliessen, dass das geprüfte Material nicht als Oelquelle dienen kann. Unter allen anderen Umständen aber hat das Verfahren wenig oder gar keinen Werth, weil die Verhältnisse von Oel, Wasser und Gas in den flüchtigen Substanzen auf das Stärkste schwanken und andererseits die gleichmässige Erhitzung der Tiegelverbindung auf eine niedrige Temperatur so schwierig ist, dass dieselbe gut zusammengemischte Kohlenprobe in der Koksausbeute Differenzen von 10—12 Proc. giebt. Verf. lässt daher diese Verkokungsprobe weg und unterwirft die zu prüfende Kohle sofort der Destillation. Er verwendet dazu ein Stück gewöhnlichen eisernen Gasrohres von  $1\frac{1}{4}$  Meter Länge und 5—8 Centim. innerem Durchmesser, bricht 2—3 Kilogr. Kohle zu Erbsen- oder Haselnussgrösse, wobei die Bildung von Kohlenstaub zu vermeiden ist, mischt dieselbe gut zusammen und wiegt  $\frac{1}{2}$ —1 Kilogr. für die Destillation ab. Diese Probe wird in das eine Ende des Gasrohres eingebracht, wobei sie durch ein Drahtnetz, das ca. 0,3 Meter von dem andern Rohrende an einem langen Draht aufgehängt ist, verhindert wird, durch das Rohr durchzufallen; sie nimmt so in dem Rohre etwa eine Länge von  $\frac{1}{2}$  Meter ein, so dass beiderseits 0,3—0,5 Meter frei bleiben. Die von der Kohle eingenommene Rohrlänge wird nun durch eine Reihe von Gasstrahlen erhitzt, bis der unterste Theil des Rohres in einem dunklen Raum gerade sichtbar ist; während der Beobachtung der Temperatur werden die Gasstrahlen natürlich abgestellt. Die Röhre gleichförmig und nicht zu hoch mittelst Holzkohle zu erhitzen, ist schwierig; am geeignetsten für den fraglichen Zweck dürfte ein Hofmann'scher Gasofen von  $\frac{2}{3}$  Meter Länge und mit 3 Brennerreihen sein. Die angegebenen Einrichtungen sind die geeignetsten für quantitative Untersuchungen; handelt es sich nur um die Oelproduktion, so kann ein weiteres Rohr und ein Ofen mit 5 Brennerreihen verwendet werden. Bei Versuchen soll das Eisenrohr und der Ofen stets um 10—15° gegen die Horizontale geneigt sein, da dann



schwere Dämpfe, die sonst an der heissesten Stelle zurückbleiben und zersetzt werden können, von der gefährlichen Stelle nach unten wegströmen. — Die bei der Destillation entstandenen Dämpfe werden in einer gewöhnlichen Flasche von 1 oder 2 Liter Inhalt condensirt, die zum Theil in ein Gefäß mit kaltem Wasser eintaucht, während ihr oberer Theil mit einem in das Wasser eintauchenden nassen Tuch bedeckt ist. Die Verbindung dieser Condensationsflasche mit dem Retortenrohre wird durch einen ca.  $\frac{1}{3}$  Meter langen hohlen Zinkkegel bewirkt, dessen weiteres Ende lose über das Ende des Eisenrohres passt, während das kleinere durch den Kork in die Condensationsflasche eingeführt ist. Die Verbindungsstelle des Zinkkegels mit dem Eisenrohre wird mit Gyps oder Leinsamenmehl lutirt. Das entgegengesetzte Ende des Eisenrohres wird durch einen Kork verschlossen, der mehrere Operationen aushält ohne merklich verkohlt zu werden. Eine zweite Durchbohrung des Korkes der Condensationsflasche nimmt eine Glasröhre zur Abführung der Gase oder zur Verbindung mit einer zweiten Glasflasche auf, welche letztere, wenn bei der Destillation sehr viel flüchtige Substanzen erhalten werden, mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden werden kann. Wird aber die Operation langsam, etwa 2 Stunden lang ausgeführt, so werden fast stets die gesammten Destillationsprodukte in der ersten Flasche gefunden. Das bei der Operation entstandene Gas wird in einen Schornstein geleitet, verbrannt oder in einem Gasometer zur weiteren Untersuchung gesammelt.

Nach Beendigung der Destillation wird die Condensationsflasche gewogen und durch Abzug des vorher ermittelten Gewichtes der leeren Flasche das Gewicht des von der Kohle gelieferten Rohöls und Wassers bestimmt. Die Trennung des öligen Theiles des Destillats von dem wässrigen ist im Allgemeinen leicht auszuführen. Die Flasche wird in ein Gefäß mit kaltem Wasser gestellt, das ein oder zwei Stunden lang auf 30—60° C. erhitzt und dann langsam erkalten gelassen wird. Hat sich das Wasser vollständig von dem Oele geschieden, so kann es mit dem Heber abgezogen oder, wenn das Oel halbfest ist, einfach abgegossen und das Gewicht beider bestimmt werden; das Wasser kann dann auf Ammoniak etc. untersucht werden. Ist die Trennung von Wasser und Oel nicht scharf genug, so wird nur etwas Wasser für die Untersuchung weggenommen und eine starke Kochsalzlösung in die Flasche gegossen, das Ganze geschüttelt und wie oben erwärmt. In Folge des höheren spec. Gewichtes der Kochsalzlösung kann nun das Oel in die Höhe steigen; nach einigen Stunden Stehen wird dann die Salzlösung sorgfältig mit einem Heber entfernt. Das Gewicht des Oeles von dem ursprünglichen Gewichte des Destillats abgezogen, ergiebt das Gewicht des Wassers. Nach dem Abkühlen der Retorte

wird der darin befindliche Koks gewogen und ein Theil eingläschert oder sonst untersucht. Die Differenz zwischen dem gesammten Gewichte des Oeles, Wassers oder Koks und des ursprünglichen Gewichtes der Kohle ergibt das Gewicht der bei der Operation entwickelten Gase. Zunächst wird nun der Werth des rohen Oeles bestimmt durch ein Verfahren, das auch zur Werthbestimmung von Petroleum anzuwenden ist. Man destillirt am besten ca. 50 Kubikcent. Rohöl in einer Glasretorte, indem man ein Thermometer in die Flüssigkeit bringt und das Destillat in ein in Kubikcentimeter getheiltes Gefäss treten lässt. Wenn man die ungefähre Menge des Destillats notirt, welche bei verschiedenen Temperaturen unter  $250^{\circ}\text{C.}$  übergeht und dann nach Entfernung des Thermometers die bei über  $250^{\circ}\text{C.}$  übergehende, so erhält man eine gute Charakteristik des Oeles.

Der Rückstand in der Retorte muss eine kohlige, leicht zerreibliche Masse bilden, die nach dem Erkalten gewogen wird. Beträgt der Rückstand nur 2—3 Proc. des Rohöls und war letzteres nicht von sehr dunkler Farbe, so kann dieses ohne vorherige Destillation gereinigt werden; beträgt aber der Rückstand 10—12 Proc., so muss das Oel vor der Reinigung nochmals destillirt werden. Zuweilen erscheint der Retorteninhalte gegen Ende dieser ersten Versuchsdestillation ähnlich wie geschmolzenes Pech; dann muss ein Theil mit einem Glasstab herausgenommen und, wenn dieser nach dem Erkalten hart, schwarz und glänzend ist, die Destillation unterbrochen und durch Abwiegen der Retorte mit Inhalt und Abzug des vorher bestimmten Gewichtes der leeren Retorte das Gewicht des Pechs (Asphalts) ermittelt werden. Wird die Pechprobe nicht hart, so wird die Destillation noch einige Zeit fortgesetzt. — Die bei über  $250^{\circ}\text{C.}$  entwickelten Dämpfe sind sehr schwer und destilliren nur schwierig aus der beschriebenen Retorte, wenn auch das Glas in directer Berührung mit einer Luft-Gasflamme ist. Es wird daher nach Entfernung des Thermometers statt dessen ein Glasrohr eingeführt, durch welches ein Strom Kohlensäure geleitet wird; in einer solchen Atmosphäre entweichen die schweren Paraffin- und andere Dämpfe besser als in einer Dampfathmosphäre.

200 Kubikcent. einmal destillirtes Oel oder Rohöl, wenn dieses nicht von sehr schlechtem Geruch oder Farbe ist, werden nur mit ca. 10 Kubikcent. starker Schwefelsäure gemischt und während 2—3 Stunden häufig umgerührt. Man lässt dann absetzen, giesst das Oel von dem Rückstande ab, wäscht es 2—3 Mal mit Wasser und schüttelt es eben so lange mit einer etwa gleichen Menge einer starken Lösung eines Aetzkali von 1,3 oder 1,4 spec. Gewicht. Nach dem Absetzen giesst man das Oel ab und wäscht es durch Umrühren mit Wasser. Ist das Oel noch von schlechtem Geruch, so wird es wie zuvor mit Säure und Alkali behandelt, aber in mässiger Wärme ( $30\text{—}35^{\circ}\text{C.}$ ),



zuweilen ist selbst eine dritte Behandlung nöthig oder behandelt man besser erst mit Alkali und dann mit Säure. Das Oel wird nun nochmals destillirt; dabei werden durch Fraktionirung 3 Theile für sich aufgefangen und das Volumen sowie das spec. Gewicht eines jeden bestimmt. Der Theil von niedrigstem Siedepunkt, „spirit“ (Naphta), kann bei dieser ersten Fraktionirung das spec. Gewicht 0,750 haben, der zweite, das Brennöl oder Photogen, 0,850 und das Schmieröl bildet den Theil, der bei den höchsten Temperaturen übergeht. Jeder Theil kann nun noch einmal destillirt werden; die Naphta giebt dabei etwas Photogen, das mit dem erst erhaltenen gemischt wird; das Photogen giebt gegen Anfang der Destillation etwas Naphta und gegen das Ende derselben etwas Schmieröl, das Schmieröl endlich etwas Photogen. Die Naphta soll zuletzt ein spec. Gewicht von nicht viel über oder unter 0,705 haben, das Photogen nicht über 0,010 oder 0,015 von dem spec. Gewicht 0,805 abweichen und bei ca. 40° C. keine entzündlichen Dämpfe entwickeln. Das spec. Gewicht des Schmieröls schwankt. Ist das Schmieröl bei 15—20° C. halbflüssig, so kann es noch in eigentliches Oel und Paraffin getrennt werden. Dazu werden 100 Grm. desselben so lange destillirt, als das Destillat in Probenmengen von 2—3 Kubikcent. bei der Abkühlung auf 5° C. keine Paraffinkristalle giebt; ist dieser Punkt erreicht, so wird der Rückstand in der Retorte in eine Schale gegossen und abgekühlt. Das sich abscheidende feste Fett wird in ungeleimtes Papier gewickelt und auf eine kleine Presse mit hohlen Metallplatten gebracht. Durch die Platten wird Eiswasser geleitet und wenn das Fett dadurch genügend abgekühlt ist, so wird es einem mässigen Druck unterworfen, der während 12—24 Stunden von Zeit zu Zeit etwas gesteigert wird. Der dann erhaltene feste Paraffinkuchen wird gewogen; er kann durch Behandeln mit Schwefelsäure und Alkali gereinigt werden, doch ist dies für gewöhnlich nicht nöthig, da bei der Reinigung nur wenig verloren geht. Dagegen sollte sein Schmelzpunkt stets bestimmt werden, da das Paraffin desto werthvoller ist, je höher derselbe ist. Dazu wird etwas geschmolzenes Paraffin in eine 10—20 Centim. lange Glasröhre von ca.  $\frac{1}{2}$  Millimeter Durchmesser gefüllt, die Röhre in ein Gefäss mit kaltem Wasser getaucht und dieses erhitzt, bis der kleine Paraffincylinder statt undurchsichtig fest — durchscheinend flüssig erscheint. Mit einem genauen Thermometer, das in das Wasser getaucht wird, kann die Temperatur in diesem Augenblicke bis auf  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C. bestimmt werden; sie schwankt zwischen 40 und 60° C.

Zum Reinigen des Paraffins wird dasselbe auf den *Thames Soap-Works* von Soames<sup>1)</sup> bei Greenwich mit einem verseif-

1) Soames, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 448.

ren Fett gemischt und so einem hohen Druck unterworfen, der das Oel und mit ihm die Unreinigkeiten des Paraffins zum grossen Theil abstreift. Dies wird so lange wiederholt, bis die Unreinigkeiten genügend entfernt sind, und zuletzt wird das Paraffin mit einem Alkali behandelt, um die durch Pressen nicht entfernbare kleine Menge Oel zu verseifen. Bei der Ausführung dieses Verfahrens wird das Paraffin geschmolzen und ruhig stehen gelassen, damit sich der Schmutz absetzen kann; dann wird es mit  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes eines verfeinbaren Oeles, z. B. Oliven- oder Baumwollsaamenöl, gemischt, hartes Paraffin mit  $\frac{1}{2}$ , weiches mit nicht viel über  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes. Paraffin und Oel werden durch Dampf zusammengeschmolzen, das Gemisch in Kuchen von ca. 1 Zoll Dicke gegossen und die Kuchen ähnlich wie bei der Stearinkerzenfabrikation in hydraulischen Pressen gepresst. Die gepressten Kuchen werden gewöhnlich noch 2—3 Mal mit frischem Oel zusammengeschmolzen und gepresst. Nach dem letzten Pressen werden sie ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde mit einer schwachen Natronlauge (2 Pfd. Sodaasche, in 5 Gallons Wasser gelöst und durch 2 Pfd. alk. ätzend gemacht, pro Ctr. Paraffin) mittelst Dampf gekocht und dann einige Minuten mit einer scharfen Säure (ca. 1 Pfd. Schwefelsäure und 2 Gallons Wasser pro Ctr. Paraffin) gekocht und zuletzt gewöhnlich behandelt.

**Giessen von Paraffin.** Die im Handel vorkommenden Paraffinsorten zeigen Schmelzpunkte, die zwischen 46 und 58° C. liegen. Die Sorten, welche zwischen 46 und 58° C. schmelzen, erfordern beim Verarbeiten zu Kerzen einen Zusatz von 10—20 Proc. Stearin, die Sorten mit höherem Schmelzpunkt im Winter keinen, im Sommer einen solchen von 1—2 Proc. Wie die Stearinkerzen müssen auch die Paraffinkerzen bei einer der Erstarrungstemperatur nahen Temperatur gegossen und die Abkühlung muss rasch bewirkt werden. Nach Perutz<sup>1)</sup> werden die Paraffinkerzen dann am durchsichtigsten, wenn das Paraffin auf 50—60° C. abgekühlt war und die Temperatur der Formen 70° betrug. Stets muss die Temperatur der Formen höher sein als die des Paraffins, wenn die Kerzen durchsichtig sein sollen.

Zur Darstellung schwarzer Paraffinkerzen, die theils bei Trauerfesten und Begräbnissen verwendet werden, erwähnt man<sup>2)</sup> das Paraffin fast bis zum Kochen, thut einige Anacardiumschalen hinein und lässt diese einige Zeit lang darin liegen. Das Paraffin löst dabei das in den Schalen enthaltene Harz auf und be-

1) Perutz, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 448.

2) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 498; Polyt. Notizbl. 1867 No. 2; engl. Journ. CLXXXIII p. 253.



kommt dadurch eine dunkelbraune Farbe, die nach Abkühlung der Masse schwarz wie Steinkohle wird. Diese schwarzen Lichter brennen ohne Dampf und Geruch, wenn sie einen dünnen Docht haben, den überhaupt alle Paraffinlichter haben müssen.

Das Paraffin ist anzuwenden vorgeschlagen worden in der Rübenzuckerfabrikation<sup>1)</sup>, um dem Schäumen des Saftes vorzubeugen, ferner zum Schutze eiserner Theile<sup>2)</sup>; auch nach Stolba<sup>3)</sup> zu gewissen Krystallisationsversuchen, bei welchen — falls Fluoride und Kieselfluoride vorhanden wären — das Glas angegriffen werden würde.

### Lampen.

Schafhäutl<sup>4)</sup> (in München) hat Versuche mit der Ligroine-lampe<sup>5)</sup> angestellt. Nach denselben verbrauchte eine solche Lampe stündlich 4,48 Grm. Ligroine, wobei die Flamme 23,5 Linien hoch, unten an der blaulichen Basis 5 Linien breit und schmal lanzettförmig sich nach oben zuspitzend war; 1 Zollpfd. Brennstoff würde also 64 Stunden dauern. Der Brennstoff ist so flüchtig, dass er ziemlich rasch verdampft, ohne eine Spur zu hinterlassen; sein spec. Gew. bei 150° R. ist 0,711, also gerade das Gewicht desjenigen Theiles des rohen Steinöles, welches den Transport desselben so gefährlich macht. Die neuen Lampen sind wirklich Sparlampen und wenn sie einmal gefüllt sind, vollkommen geruchlos. Man kann sie ohne die geringste Gefahr in der Tasche tragen, sie lassen sich leicht anzünden, der Docht selbst verbrennt nie oder wird höchstens an seiner obersten Fläche leicht versengt, wenn man die Flamme von selbst auslöschen lässt. Die Flamme ist überdies nicht so leicht durch den Zug auszulöschen, wie eine gewöhnliche Kerzen- oder Lampenflamme (dies widerspricht anderen Angaben sowie unserer eigenen Erfahrung. Die Red.), man kann die Lampe umstossen, ja selbst auf den Boden werfen, ohne Gefahr durch Entzündung des in ihr enthaltenen Stoffes zu besorgen. Das einzig Gefährliche ist die Aufbewahrung des Leuchtstoffes, der sogenannten Ligroine selbst, der, wenn in grossen Quantitäten vorhanden, in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss. Sind

1) Dieser Jahresbericht p. 385.

2) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 388.

3) Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCIX p. 53; Dingl. Journal CLXXXII p. 486.

4) Schafhäutl, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 32; Dingl. Journ. CLXXIX p. 472; Polyt. Centrall. 1866 p. 869; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 106.

5) Jahresbericht 1865 p. 751.

diese Gefässe nicht wohlverschlossen, so verdampft die Ligroine auch bei gewöhnlicher Temperatur und bildet in geschlossenen Räumen mit der Luft eine Mischung, die durch ein Licht mit furchtbarer Explosion entzündet wird. Auch Glasflaschen mit geringeren Quantitäten sollten in blecherne oder hölzerne Gefässe gestellt aufbewahrt bleiben. Geräth die so leicht entzündliche Naphta in Brand, so kann sie nur durch grosse Mengen von Sand oder Asche gelöscht werden, welche, indem sie zugleich abkühlend wirken, auch den Luftzutritt zum erhitzten Oel gänzlich verhindern können. Sollte sich das Oel in kleinen Gefässen entzünden, so erlischt die Flamme, wenn man rasch einen Deckel, ein Bretchen etc. darauf legt. Als einen Fehler bei der Construction dieser Lampen bezeichnet Verf., dass die Schwammstückchen, mit denen das Innere der Lampe ausgefüllt ist, nicht gehörig ausgewaschen und ausgesüsst sind. Die Chloride in den Schwammstückchen zerstören in Verbindung mit dem Drahtgitter die eisernen Dräthe sehr bald, so dass zuletzt die Schwammstückchen auch den Raum für den Doch ausfüllen.

Um bei Lampen für alle Arten Oele, namentlich aber für Erdöl, eine vollständigere Verbrennung und eine glänzendere Flamme zu erzielen, bringt *Speakman* <sup>1)</sup> (in Camden, New-Jersey, Ver.-St.), zwischen Oelbehälter und Brenner einen Behälter mit Wasser an, aus dem ein Docht so nach dem Brenner geführt wird, dass er neben dem Oeldochte, aber von diesem getrennt, mündet. Durch die Wärme der Flamme soll das durch den Wasserdocht emporgesaugte Wasser zersetzt werden, der dadurch freigewordene Sauerstoff und Wasserstoff soll sich mit den Verbrennungsgasen mischen, und den überschüssigen Kohlenstoff verzehren, die Leuchtkraft der Flamme dadurch vermehrt, der unangenehme Geruch beseitigt und endlich eine Ersparniss an Beleuchtungsmaterial erzielt werden!

Um bei Petroleumlampen die Flamme beliebig grösser und kleiner machen zu können, ohne dass dieselbe, wenn sie kleiner gemacht wird, einen unangenehmen Geruch verbreitet, verwendet *Irwing* <sup>2)</sup> (in Chicago) zwei bis drei Döchte in Einem Brenner neben einander, von denen jeder selbstständig durch eine an der Seite befindliche Doppelscheibe gestellt werden kann.

*K. Möller* <sup>3)</sup> (in Abo) liess sich eine neue Art Lampe (*Forssell'sche Lampe*) für Bayern patentiren. In dieser Lampe wird das Brennmaterial nicht durch die Capillar-Kraft des Döchtes zur Flamme

1) *Speakman*, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 228.

2) *Irwing*, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 388.

3) *H. Möller*, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1866 p. 321. (Im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1866 p. 423.)



geführt, sondern durch den Druck der eigenen Schwere, da das Oelreservoir über dem Brenner angebracht ist, mit welchem das Material durch ein Röhrchen in Verbindung steht; wenn sich das Reservoir aber unterhalb des Brenners befindet, so wird das Oel durch mechanischen Druck auf diese oder jene Art nach dem Brenner gehoben. Unmittelbar über der Flamme befindet sich ein kleines Reservoir oder Kesselchen, welches das Oel in Folge des obenbeschriebenen Druckes empfängt, wonach sich solches beim Brennen durch die sich bildende Wärme, theils in Dampf durch Kochen, theils in erleuchtendes Gas durch Zersetzung umbildet. Die auf diese Weise erzeugte Mischung von Gas und Dämpfen entflieht aus dem Kessel durch eine in demselben angebrachte Oeffnung mit einer Schnelligkeit, die dem Drucke entspricht, der durch das Oel im Kesselchen verursacht wird. Der entfliehende Gasstrahl nimmt seinen Weg längs der Achse des kleinen Cylinder-Metall-Röhrchens (des Brenners) und jagt eine bestimmte Quantität Luft heraus, ähnlich dem Locomotiven-Schornstein, in Folge der durch denselben aus dem Dampfzylinder ausströmenden Dämpfe. In der Mehrzahl der durch den Verf. hergestellten Lampen entsteht die Strömung des Gases von oben nach unten und wird auf convexen Flächen im Halbkreise geführt, um nachher mit einer oder zwei Flammen endigend, von unten nach oben auszuströmen. Die sich im Brenner mit dem Gas mischende Quantität Luft hängt von der Schnelligkeit ab, mit welcher erstere entflieht, und von dem Verhältniss, in welchem die Grösse der Oeffnung zum Entfliehen des Gases mit dem Brennröhrchen selbst steht, ebenso wie auch von dem relativen Gewicht und der Temperatur des Gases und der Luft, die Grössen-Verhältnisse aber des Brennröhrchens, wenn oben gesagte Momente und die chemische Zusammenstellung des Oeles bekannt sind, können auf Grund der sich hierauf beziehenden Thatsachen nach bekannten mechanischen Gesetzen berechnet werden, damit die atmosphärische Luft sich mit dem Gase in solcher Proportion mische, dass der Verbrennungsact in freier Luft ein vollkommener sei, ohne Anwendung des Cylinderglases. In der zu beschreibenden Lampe steht die Druckkraft des Gases im Kesselchen (Kochkessel) fortwährend mit dem Druck, den das Oel auf dasselbe ausübt, im Gleichgewicht, wodurch in Folge der relativ schwachen Reibung, die durch die Bewegung der Flüssigkeit entsteht, starke Schwankungen bei dem Wiederauffluss des Oeles im Kochkessel verursacht werden; die Folge hiervon würde eine ungleichmässige Erzeugung des Gases und ein starkes Zittern der Flamme sein. Zur Verhütung dieses Uebelstandes ist das Röhrchen, durch welches das Oel in den Kochkessel strömt, nahe an Letzterem mit irgend einer porösen Füllung versehen, oder aber ist der besagte Theil des Röhrchens inwendig von conischer Form, so dass man mit einem Metallstäbchen

einen Theil des Röhrchens zustopfen kann, wodurch die Reibung soweit verstärkt wird, dass alles Zittern der Flamme aufhört.

O. Buchner<sup>1)</sup> (in Giessen) beschreibt eine sehr zweckmässige Modification in der Construction der Petroleumlampen. Ein bekannter Uebelstand dieser Lampen ist, dass dieselben nur bei normaler Flamme geruchlos brennen, dass man die Flamme also nicht je nach Bedürfniss auch kleiner stellen kann. In der Fabrik von Müller und Habenicht in Giessen ist durch eine neue Flachbrennerconstruction auch diesem Mangel abgeholfen worden. Die betreffenden Abbildungen (Fig. 56 und 57) zeigen denselben in nahezu halber Grösse von vorn, mit zurückgeschlagener Gallerie und Kappe, und ist daraus die Construction vollkommen verständlich. Bei einer Lichtprobe, welche der Verf. anstellte, ergab ein solcher Brenner (7 Linien flach)  $10\frac{1}{2}$  Kerzen, während ein Brenner derselben Grösse aus einer renommirten norddeutschen Fabrik nur 7 Kerzen ergab. Zu diesem ausserordentlich günstigen Ergebniss trägt ausser dem zweckmässigen Bau des Brenners auch der gute „Kryсталcyylinder“ bei, welcher nicht nur die vollkommen richtige Form hat, sondern auch trefflich gekühlt ist.

Fig. 56.



Fig. 57.

Boschan, Bindtner und Caffou<sup>2)</sup> liessen sich eine Petroleum-Sicherheitslampe (für Bayern) patentiren. Die Vortheile dieser Lampe gegen die bisherigen, sind so gross und wichtig, dass deren Gebrauch unzweifelhaft allgemein werden wird. Diese Vortheile sind: 1) Die Gefahr des Entzündens durch Rückschlag der Flamme in die Füllflasche ist aus dem Grunde unmöglich, weil durch das enge Anliegen des Doctes in der Docthülse nach dem Davy'schen Princip ein solches unmöglich stattfinden kann, und auch der Asbest als solcher und die Metallklammern, welche den Docht mit dem Auf-

1) O. Buchner, Dingl. Journ. CLXXX p. 297; Polyt. Centralbl. 1866 p. 939.

2) Boschan, Bindtner und Caffou, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 629.



satz verbinden, ein Durchgreifen der Flamme unmöglich machen. 2) Ebenso ist bei dem Bedienen der Lampe eine Gefahr durch Entzünden an nahe stehenden Lichtern und eine Verunreinigung der umliegenden Gegenstände, sowie der beim Füllen der gewöhnlichen Petroleum-Lampen sich bemerkbar machende, unangenehme Geruch unmöglich. 3) Kann die Flasche, in welcher das Petroleum gekauft und nach Hause gebracht wird, zugleich auch als ein integrierender Bestandtheil der Lampe benutzt werden. Das Princip dieser neuen Lampe besteht in der Einbringung einer gefüllten Flasche in die Lampe und Verbrennung des Mineral-Oels durch einen unverbrennbaren Docht. Die Construction dieser Lampe (Fig. 58) besteht in Nachfolgendem:

Fig. 58.



1) Aus der Brennvorrichtung, welche wie bei gewöhnlichen Petroleumlampen, die mit Schmetterlingsflammen brennen, eingerichtet ist. 2) Aus der mit dem Brenner communicirenden nach abwärts verlängerten und mit Oeffnungen versehenen flachen Dochthülse B. Dieselbe ist unbeweglich. 3) Aus dem in der Hülse befindlichen Dochte. Derselbe besteht aus geflochtener in Boraxlösung getränkter Baumwolle mit einer Aufsatzhülse von Schirting, in welcher Asbest eingepresst ist. Dieser unverbrennbare saugende Aufsatz ist mit dem Dochte durch Klammern aus Blech verbunden. Zum Schutze des Dochtes ist derselbe auf der Triebbradseite mit einem Streifen aus feinem dünnen Tombackblech versehen, um der zerreissenden Wirkung des Triebbrädhens zu widerstehen. 4) Aus der mit Petroleum gefüllten Blechflasche A, an deren Hals ein Schraubengewinde befestigt ist, welches in die in der Lampe angebrachte Schraubenmutter C passt. 5) Aus dem Mantel der Lampe M, welcher bei F unterbrochen ist, um die Flasche A anbringen zu können.

Eine von Geigenmüller<sup>1)</sup> verfertigte Sicherheitslampe (welche, wie es scheint, im wesentlichen die Einrichtung der von Stölzel<sup>2)</sup> construirten Lampe hat) ist von Lintner in Weihenstephan geprüft und als zweckmässig erkannt worden.

1) Jahresbericht der k. landwirthsch. Centralschule zu Weihenstephan 1864—65 p. 113; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 114.

2) Jahresbericht 1865 p. 750.

Leseure<sup>1)</sup> hat eine neue Sicherheitslampe construirt, die bereits in Rive de Gier, in St. Etienne etc. eingeführt ist und die sich besonders bezüglich ihres zweckentsprechenden und einfachen Verschlusses empfiehlt. Wir verweisen auf die mit 7 Abbildungen versehene Beschreibung.

Leisching<sup>2)</sup> (in Leipzig) stellt aus besonders angefertigtem und präparirtem Filz (gewöhnlicher Filz ist nicht brauchbar) eine Art von Lampendochten dar, die, wie Hirzel bestätigte, entschiedene Vorzüge vor den Baumwolldochten haben, sich besonders für Petroleum und Solaröl eignen, sich ausserordentlich sparsam verzehren und leicht von dem Rädchen ergriffen werden, sich also sicher auf- und niederschrauben lassen. Sie liefern eine ungemein ruhige, gleichmässige Flamme, da sich die Fasern am Dochtende bilden, in Folge dessen sind auch die Cylinder weniger dem Springen ausgesetzt. Der Preis dieser Dochte beträgt je nach ihrer Breite  $\frac{5}{12}$  bis  $\frac{5}{8}$  von dem der gewöhnlichen Baumwolldochte.

Magnesiumlicht. Ausser der früher<sup>3)</sup> besprochenen Arbeit Frankland's, verdient die von Larkin<sup>4)</sup> construirte (patentirte) Magnesiumlampe nähere Beachtung. Der besondere Charakter dieser Lampen, welche je nach Bedürfniss in verschiedener Weise angeordnet werden können, besteht darin, dass bei denselben das Magnesium als Pulver in den leuchtenden Zustand versetzt wird, während bei den bisher bekannt gewordenen Vorrichtungen dieser Art das Magnesium entweder in Band- oder in Drahtform angewendet werden muss; für die Thätigkeit der neuen Lampen ist daher auch weder ein Uhrwerk, noch irgend eine andere äussere mechanische Vorrichtung zur Herstellung der Bewegung nothwendig. Das Metallpulver ist in einem grossen Reservoir enthalten, das am Boden mit einer kleinen Oeffnung versehen ist; durch diese fällt das Pulver in ähnlicher Weise, wie der Sand bei den bekannten Sanduhren. Um einerseits eine Oeffnung von hinreichendem Durchmesser benutzen zu können, andererseits ein continuirliches Durchfliessen des Pulvers zu bewirken, mischt man das reine Magnesiumpulver in möglichst gleichartiger Weise mit einer gewissen Quantität feinen Sandes oder einer ähnlichen pulverförmigen Substanz, und das Mischungsverhältniss richtet sich hierbei lediglich nach der Stärke des Lichts, welches man hervorzubringen beabsichtigt.

1) Leseure, *Bullet. de la société de l'industr. minerale* X p. 317; *Berg- und hüttenm. Zeit.* 1866 p. 191.

2) Leisching, *Leipziger Blätter für Gewerbe etc.* 1866 p. 92; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 58.

3) Dieser Jahresbericht p. 3.

4) Larkin, *Les Mondes* XII p. 136; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 203; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 1640.



An der Ausgangsstelle der Oeffnung des Reservoirs fällt die Pulvermischung frei durch eine metallene Röhre, durch deren oberes Ende man einen Strom von gewöhnlichem Leuchtgas führt. Während das Pulvergemenge mit dem Gasstrome nach unten fliesst, wobei beide sich an der Oeffnung der Röhre vereinigen, wird die Mischung angezündet, und es verbrennt dieselbe mit einer brillanten Flamme, so lange der Gas- und Pulverstrom unterhalten wird; der bei der Verbrennung sich absetzende Sand fällt in ein eigenes untergesetztes Gefäss, während der Rauch durch ein besonderes Kaminrohr entweichen kann. Die Thätigkeit der Larkin'schen Lampe kann durch einen Hahn geregelt werden, der unterhalb der genannten Oeffnung des Pulverreservoirs angebracht ist.

Eine Taschenmagnesiumlampe<sup>1)</sup>, die in Paris gefertigt, beschrieben und abgebildet ist, ist der Magnesiumlampe der Photographen nachgebildet, jedoch nur von der Grösse einer grossen Taschenuhr; das Vorschieben des Drahtes erfolgt statt durch ein Uhrwerk durch die Hand mittelst einer am Rand gekerbten hölzernen Scheibe, durch deren Drehung zwei mit Kautschuk belegte kleine Walzen, zwischen denen der Draht durchgeht, in Umdrehung versetzt werden. Der Durchmesser des Gebäuses beträgt  $2\frac{1}{4}$  Zoll, die Dicke  $\frac{7}{12}$  Zoll. Die einfache Vorrichtung erfordert beim Gebrauch doch eine gewisse Uebung und sichere Handhabung. Um das Licht nach beliebiger Richtung zu werfen, ist ein Reverbere, eine kupferne versilberte concave Scheibe, angebracht, die jedoch der Flamme zu nahe liegt und mit weisser Magnesia beschlägt, so dass ihr Zweck verloren geht.

Elektrisches Licht (Kohlenlicht)<sup>2)</sup>. Der von Foucault<sup>3)</sup> herrührende Kohlenlichtregulator ist von J. Krist<sup>4)</sup> ausführlich beschrieben worden. Ueber den Regulator von Gaiffe<sup>5)</sup> verbreitet sich Moncel<sup>6)</sup> eingehend in einem an die *Société d'encouragement* erstatteten Berichte. Das Journal für Gasbeleuchtung<sup>7)</sup> bringt einen Aufsatz über die Anwendung des elektrischen Lichtes für Leuchtthürme

1) Deutsche Industrieblätter 1866 p. 170; Dingl. Journal CLXXXII p. 202.

2) Jahresbericht 1862 p. 697; 1863 p. 700; 1865 p. 752.

3) Jahresbericht 1865 p. 752.

4) Carl's Repertor. für phys. Technik 1866 I p. 288; Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 309; Dingl. Journ. CLXXX p. 437; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1197.

5) Jahresbericht 1865 p. 752.

6) Bullet. de la société d'encouragem. 1866 Février p. 128; Dingl. Journ. CLXXX p. 434; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1194.

7) Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 290; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1194.

n. A. Brüll<sup>1)</sup> über dessen Benutzung bei den Eisenbahnarbeiten im nördlichen Spanien.

### Gasbeleuchtung.

L. Ramdohr<sup>2)</sup> (in Georghütte bei Aschersleben) hat über Kreosotgas gearbeitet und über die erhaltenen Resultate Mittheilungen gemacht, die der Redaktion des Jahresberichtes gütigst übermacht wurden und im Folgenden auszugsweise wiedergegeben sind. Bei der Verarbeitung des Braunkohlentheers auf Mineralöle (Photogen, Solaröl) und Paraffin werden die in den Rohprodukten enthaltenen und in denselben löslichen, der Carbonsäure-Reihe angehörigen Stoffe (welche in der Technik kurzweg als Kreosot bezeichnet werden), durch concentrirte Aetznatronlauge ausgeschieden. Das Kreosot-Natron ist in den Mineralölen etc. unlöslich, und scheidet sich nach erfolgter Mischung der Rohöle mit der Natronlauge am Boden des Mischgefässes als eine tiefschwarze, schwere, in der Wärme ziemlich leichtflüssige Schichte ab, von welcher das kreosotfreie Oel zur weiteren Behandlung mit Schwefelsäure etc. abgehoben wird. Die Ausgabe für Aetznatron repräsentirt in allen denjenigen Fabriken, welche Braunkohlentheer verarbeiten, eine ziemlich grosse Summe; man rechnet im grossen Durchschnitt auf 1 Centner Theer für 10 Sgr. bis 13<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Sgr. Aetznatron. Nimmt man an, dass in der Provinz Sachsen im Jahre 1865 etwa 450,000 Centner Braunkohlentheer auf Mineralöle und Paraffin verarbeitet worden sind, und rechnet man auf 1 Centner Theer nur 10 Sgr. für Aetznatron, so beläuft sich die Ausgabe dafür schon auf 150,000 Thlr. Trotzdem hat man bisher wenig Glück mit einer Verwerthung des Kreosot-Natron gehabt, welche auch nur etwas über die Hälfte der Kosten für das Aetznatron gedeckt hätte.

Einige der grösseren Fabriken verwenden noch jetzt das Kreosot-Natron zum Imprägniren der zum Ausbau der Schächte und Strecken benutzten Hölzer oder verkaufen es zu gleichem Zwecke. Doch ist die hierzu verwendete Quantität eine verschwindend kleine, ausserdem ist auch durch die Behörde wegen ihrer Feuergefährlichkeit die Anwendung des Kreosots zum Kreosotiren der Grubenhölzer untersagt worden. Diese Benutzung des Kreosot-Natrons ist, namentlich mit Rücksicht darauf, dass das Kreosot für sich allein nicht stets gut zu verwerthen ist, immerhin noch vortheilhafter, als die hier und da übliche Trennung des Kreosots aus seiner Verbindung mit dem Natron unter

1) A. Brüll, *Bullet. de la société d'encouragement* 1866 p. 230; *Dingl. Journ.* CLXXXII p. 17.

2) L. Ramdohr, *Journ. für Gasbeleuchtung* 1866 p. 375 u. 410.



Bildung von Glaubersalz. Zu diesem Behufe wird nämlich das Kreosot-Natron mit der zur Reinigung der Rohöle benutzten Schwefelsäure gemischt; dabei scheidet sich obenauf das rohe Kreosot als tiefschwarze Flüssigkeit aus, während das Glaubersalz sich in wässriger Lösung im untern Theile des Gefässes vorfindet. Die so gewonnene rohe Carbonsäure wird häufig auch für sich allein zum Imprägniren der Grubenhölzer verwendet. Dies Verfahren dürfte fast überall zu verwerthen sein; jedenfalls ist es nur in dem gewiss äusserst seltenen Falle gerechtfertigt, wo die gebrauchte Schwefelsäure als werthloses, dagegen Kreosot und Glaubersalz als gut bezahlte Produkte zu betrachten sind. Hierbei mag nicht unerwähnt bleiben, dass der Mineralöl-Fabrikant es fast immer in der Hand hat, seine bereits gebrauchte Schwefelsäure zu verhältnissmässig gutem Preise zu verwerthen. Diese Säure eignet sich nämlich ganz vorzüglich zum Aufschliessen des Knochenmehls oder des Beinschwarzes. Für vortheilhafter hält der Verf. die folgende Verarbeitungsweise, welche er seit etwa sechs Jahren auf der Mineralöl- und Paraffinfabrik Georghütte angewandt hat. Das Kreosot-Natron wird in einem Flammofen zur Entzündung gebracht. Die Sohle dieses Ofens bildet eine starke gusseiserne Pfanne von ca. 8 Fuss Länge, 4 Fuss Breite und 9 Zoll Tiefe. Die Ränder dieser Pfanne sind durch Chamotte-Uebermauerung gegen die directe Einwirkung der Flamme geschützt. Die Entzündung des Kreosotes erfolgt durch die von einem  $2\frac{1}{2}$  Quadratfuss grossen Roste herkommende, durch Verbrennung von erdiger Braunkohle erzeugte, über die in der Pfanne befindliche Flüssigkeit hinwegstreichende Flamme sehr leicht und an der ganzen Fläche. Die Verbrennungsprodukte werden unter der auf Chamotte-Gewölbe ruhenden Pfanne zurück und sodann seitwärts einem weiten Schornsteine zugeführt. Während an der einen schmalen Seite des Ofens sich der Rost für die Feuerung befindet, ist an der entgegengesetzten Seite eine Arbeits-Oeffnung zum Durchkrücken des brennenden Pfannen-Inhalts, ausserdem aber an einer der Breitseiten eine zweite Oeffnung zum Entleeren der Pfanne angebracht. Der Gang des Betriebes ist folgender. Das in dem Kreosot-Natron enthaltene Wasser verdampft, das Kreosot verbrennt unter Ausscheidung eines kohlenstoffreichen porösen Koks, welcher mit dem Natron gemengt, in der Pfanne als glühende Masse zurückbleibt, welche durch die zweite Arbeitsöffnung ausgezogen und behufs der Abkühlung in geeignete eiserne Gefässe geworfen wird. Mittels einer solchen Pfanne lassen sich in 10 Arbeitsstunden bequem 20 bis 25 Centner Kreosot-Natron aufarbeiten und es resultiren daraus 30 bis 33 Proc. natronhaltiger Koks, kurzweg als „Natron-Koks“ bezeichnet. Nimmt man in 100 Pfund Kreosot-Natron 20 Pfund käufliches Aetznatronhydrat an, so beträgt nach Abrechnung der vom Natron aufgenommenen Kohlensäure die

Quantität des aus dem Kreosot ausgeschiedenen Kohlenstoffs etwa 10 Pfund, also ca. 20 Proc. von dem Gewichte der in jenen 100 Pfunden Kreosot-Natron enthaltenen Kreosots selbst. Ausserdem entweicht noch ein Theil unverbrannten Kohlenstoffs aus dem Schornstein. Es ist einleuchtend, dass der in der Pfanne zurückbleibende Koks das gesammte, zur Ausscheidung des Kreosots aus den Mineralölen etc. benutzte gewesene Aetznatron in der Form von kohlensaurem Natron enthalten muss; ebenso einleuchtend ist es, dass das kohlen saure Natron ein viel leichter zu verwendender und werthvollerer Stoff ist, als das bei Zersetzung des Kreosot-Natrons mittels Schwefelsäure erhaltene Glaubersalz — mit einem Worte, dass diese Art der Nutzbarmachung des Kreosot-Natrons gewinnbringender sein wird, als die beiden zuvor mitgetheilten Verwerthungsmethoden. Die Arbeitslöhne sind nicht bedeutend und eine etwas erhebliche Abnutzung findet nur bei der gusseisernen Pfanne statt.

Die Natronkoks wurden anfänglich an eine chemische Fabrik verkauft, welche jedenfalls das Natron daraus wiedergewonnen haben wird; späterhin hat Verf. sie selbst auf Aetznatronlange zur sofortigen directen Wiederverwendung in der Mineralöl-Fabrikation verarbeitet.

Trotz der unleugbaren Vorzüge dieser Methode zur Verwerthung des Kreosot-Natrons genügte dieselbe nicht, und so kam Verf. auf den Gedanken, das Kreosot auf Leuchtgas zu verarbeiten. Die in dieser Richtung angestellten, im Kleinen wie im Grossen angestellten Versuche, hinsichtlich deren Details auf die Abhandlung verwiesen werden muss, ergaben, dass bei fabrikmässigem Betriebe 100 Pfd. Kreosotnatron 450—460 Kubikfuss rhein. (= 490 bis 500 Kubikfuss engl.) gereinigtes Leuchtgas von einer Lichtstärke lieferten, die das Doppelte von der des Kohlengases ausmachte. In der Retorte blieben 45 Pfd. Natron-Koks; diese enthalten an löslichen Bestandtheilen 50—60 Proc., welche bestehen aus 37—38 Proc. kohlen saurem Natron, 13—14 Proc. Aetznatronhydrat, 6—8 Proc. Sulfat, Kochsalz etc., an unlöslichen Theilen 30 Proc. Koks. Nach den von dem Verf. angestellten Berechnungen verwerthet sich 1 Ctr. Kreosotnatron a) bei seiner Verarbeitung auf Glaubersalz und Kreosot auf  $4\frac{6}{12}$  Sgr.; b) bei seiner Verbrennung im Flammenofen durch Verbrennung des Kreosots behufs der Gewinnung von Natron-Koks auf  $8\frac{10}{12}$  Sgr.; c) bei seiner Verarbeitung auf Leuchtgas und Natronkoks auf 1 Thlr.  $20\frac{7}{12}$  Sgr.

H. Hirzel<sup>1)</sup> hat einen sehr zu empfehlenden Petroleumgasapparat construirt, der stündlich 200 Kubikfuss Gas liefert,

1) H. Hirzel u. H. Gretschel, Jahrbuch der Erfindungen II, Leipzig 1866 p. 252—255.



welches dasselbe leistet wie gewöhnliches Steinkohlengas. Der mit einem mechanischen Triebwerke versehene Apparat, welcher die Retorte mit dem zu vergasenden Petroleum speist, erfordert keine mechanische Triebkraft, kein Kühlwasser, keine Nebenprodukte, ist gefahrlos und ohne Belästigung der Adjacenten zu handhaben und ist dabei dauerhaft und billig. Der Gasbehälter ist viermal kleiner als der bei Anwendung von Kohlengas, auch werden weit engere Rohre zur Leitung benutzt. Das so erhaltene Petroleumgas hat ein spec. Gewicht von 0,69, ist frei von Ammoniak und Schwefel und wird aus Brennern gebrannt, welche stündlich nur 0,25 bis höchstens 2 Kubikfuss Gas consumiren. Nach Hirzel verwendet man zur Darstellung des Petroleumgases am besten die noch flüssigen Rückstände, die bleiben, wenn man von dem Petroleum alle flüchtigen Theile abdestillirt. — Die von V. Prick<sup>1)</sup> in Wien mit dem Hirzel'schen Apparat gewonnenen Resultate stimmen mit obigen Angaben überein. 15 Pfd. Petroleumsatz geben in 1 Stunde 200 Kubikfuss Gas (an Leuchtkraft 1000 Kubikfuss Kohlengas entsprechend), dessen Kosten 1 fl. 20 kr. betragen.

Wie St. Macadam<sup>2)</sup> angiebt, ist die Darstellung von Leuchtgas neben der Fabrikation von Paraffinöl in einer grossen Gasfabrik Schottlands eingeführt worden. Das dazu verwendete Material ist die Newbattle Gas- oder Cannelkohle, welche bei der Destillation in gewöhnlichen Gasretorten bei Hellkirschrothhitze ungefähr 11,000 Kubikfuss Gas liefert, dessen Leuchtkraft vierunddreissig Normal-Wallrathkerzen auf je fünf per Stunde verbrannte Kubikfuss Oelgas beträgt. Wird dagegen diese Kohle bei niedrigerer Temperatur (bei Dunkelrothglühhitze) in grösseren Retorten destillirt, wie sie in gewöhnlichen Paraffinölfabriken gebräuchlich sind, so giebt sie nur 3000 bis 3500 Kubikfuss Gas, dessen Leuchtkraft der von dreissig Kerzen auf je fünf per Stunde verbrannte Kubikfuss Gas entspricht, so dass zwei Drittheile der gesamten Gasmenge, welche die Kohle zu liefern vermag, geopfert werden; dagegen werden dann etwa sechzig Gallons rohes Paraffinöl vom spec. Gewichte 0,900 bis 0,905 gewonnen. Die in Rede stehenden Gasanstalten sind eigentlich Rohparaffinölfabriken, in denen Gas verwerthet wird, und da diese Abänderung in der Bearbeitungsweise der Kohle sich als vortheilhaft erweist, so werden wahrscheinlich noch andere Gasanstalten diesem Beispiele nachfolgen und in Wirklichkeit sich in Rohparaffinölfabriken, welche mit Raffiniranstanalten verbunden sind, umwandeln.

1) Deutsche Industriezeit. 1867 p. 8.

2) St. Macadam, Chemic. News 1866 No. 353 p. 110; Dingl. Jour. CLXXXII p. 318.

Riaton<sup>1)</sup> wendet zur Darstellung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen ein Zinnbad an. Er geht dabei von der Wahrnehmung aus, dass bei der Gasfabrikation aus Kohlenwasserstoffen dieselben auf eine sehr hohe Temperatur gebracht werden müssen, das erzeugte Gas aber möglichst kurze Zeit dieser Temperatur ausgesetzt bleiben dürfe. Nach dem gewöhnlichen Verfahren lässt man den Kohlenwasserstoff tropfenweise auf eine glühende Fläche strömen, wobei sich sofort ein Kohlenabsatz bildet, der die Wärmeleitung unterbricht und die nächsten Tropfen nicht mehr zu vergasen vermag. Lässt man dagegen die Flüssigkeit tropfenweise auf ein Zinnbad fallen, so wird in Folge der Temperaturabnahme und continüirlichen Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche des Bades und seinen unteren Theilen, eine constante Bewegung stattfinden, die in Folge einer eigenthümlichen Anordnung den Kohlenabsatz zwingt, sich zwischen dem Rohr, welches den Kohlenwasserstoff zuführt, und der Wand der Retorte anzusammeln. Durch eine seitliche Oeffnung wird die Kohle von Zeit zu Zeit entfernt. Das Gas wird wie gewöhnlich mit einem Exhaustor aus der Retorte gesogen.

Die Darstellung von Leuchtgas aus Braunkohlen hat bei Versuchen directer Verarbeitung mittelst trockner Destillation sich nicht als brauchbar bewährt, da das erhaltene Gas von zu geringer Leuchtkraft und wegen der Werthlosigkeit der Nebenprodukte viel zu theuer war. Dagegen hat neuerdings Rouvel mit Erfolg, wie schon 1859 Kohlmann<sup>2)</sup>, zur Leuchtgasfabrikation den Braunkohlentheer verwendet, der in den gewöhnlichen Schweißereien zur Paraffinfabrikation dargestellt wird. Nach seinen Mittheilungen<sup>3)</sup> ist diese Art Gasbeleuchtung für kleine wie für grosse Etablissements anwendbar, im Betrieb sehr einfach und in der Anlage sehr billig; ein Kubikfuss, der gleiche Leuchtkraft besitzt wie 5 Kubikfuss Steinkohlengas, kostet etwa  $\frac{1}{6}$  Sgr.

Zu den Vorschlägen von Longbottom<sup>4)</sup>, Mongrue<sup>5)</sup>, Well und Myers<sup>6)</sup>, Luft durch Dämpfe flüssiger Kohlenwasserstoffe in Leuchtgas überzuführen, ist ein neuer

1) Riaton, Bullet. de la société chim. 1866 Sept. p. 250.

2) Jahresbericht 1859 p. 639.

3) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 508.

4) Jahresbericht 1856 p. 422.

5) Jahresbericht 1863 p. 727. (Ueber den Mongrue'schen Apparat bringt das Journal für Gasbeleuchtung 1866 p. 206—211 eine eingehende Kritik.) Als eine Fortsetzung der Mongrue'schen Erfindung ist die Kohlenwasserstoff-Mond-Gaslampe von Herzog u. Cohn in Wien zu erwähnen, die im Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 212 abgebildet und beschrieben ist.

6) Jahresbericht 1864 p. 700.



von S. Marcus<sup>1)</sup> (in Wien) gekommen. Der von letzterem benutzte Apparat besteht aus zwei Bestandtheilen, nämlich aus einem Theile, der die Kohlenwasserstoffe (Petroleum) enthält, und dann aus einem zweiten, welcher den doppelten Zweck hat, die Luft, die carbonisirt werden soll, mit einem gewissen Druck dem ersteren Apparat zuzuführen und weiter durch die Leitungen zu treiben. Ein Uhrwerk setzt denselben in Thätigkeit. Diese Einrichtung steht mit einem neuen und eigenthümlichen Regulator in Verbindung, um den Luftdruck constant zu erhalten, und hat vor allen bis heute zu Tage getretenen Constructionen den Vorzug dadurch, dass hierbei selbst *minder flüchtige Oele* noch zur Carbonisirung geeignet sind und dass ein vorheriges Erhitzen der Flüssigkeit gänzlich unnöthig wird. Was nun die Kosten dieses Leuchtgases betrifft, so hat sich bei den jetzigen Petroleumpreisen herausgestellt, dass hiervon eine Flamme (Schmetterlingsbrenner) nur auf  $1\frac{1}{2}$  kr. ö. W. per Stunde zu stehen kommt, gewöhnliches Kohlengas jedoch bei gleicher Lichtstärke  $2\frac{1}{2}$  kr. kostet. Die Apparate werden nun von einer Wiener Gesellschaft in solcher Grösse ausgeführt, dass sie ein Etablissement mit 100 und mehr Flammen versehen können. Doch nicht die bereits erwähnte leitbare Construction ist es allein, welche einen Umschwung im Beleuchtungswesen hervorrufen wird und muss, sondern die nun ermöglichte Aufgabe, sich in jedem Hause auf dem Tische sofort Gas für eine, zwei bis vier Flammen mit Leichtigkeit zu erzeugen. Referent hat eine Lampe in Form einer griechischen Vase vor sich; zwei Arme breiten sich aus, jeder mit einem scheinbar ganz gewöhnlichen, doch eigens hierzu construirten Schmetterlingsbrenner. Dieser Schmetterlingsbrenner ist mittelst einer seitlich angebrachten Schraube zu reguliren, welche den sich federnden Spalt je nach Umständen zusammendrücken oder erweitern kann. In der Vase selbst befinden sich zwei Pfund Petroleum, hinreichend für eine Brenndauer von 36 Stunden für eine Flamme. Unter derselben befindet sich als Sockel der Apparat, welcher das Leuchtgas erzeugt und der durch ein Uhrwerk, welches alle 8 Stunden aufzuziehen ist, in Betrieb gesetzt wird. Um nun aber auch darzuthun, dass die Beleuchtung mit Petroleum durch diesen Apparat gänzlich gefahrlos ist, wurden folgende Proben angestellt: 1) Der Hahn dieser Lampe wurde zu- und dann aufgedreht; es entstand kein erstickender unangenehmer Geruch, wie beim Kohlengase, und es erregte die Ausströmung des Gases, die eben nur so lange an-

1) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 No. 4 p. 57; Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 24; Dingl. Journ. CLXXIX p. 323; Hess. Gewerbebl. 1866 p. 182; Kurhess. Gewerbebl. 1866 p. 766; Polyt. Centralbl. 1866 p. 473; Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 237; Polyt. Notizbl. 1866 p. 97.

hält, als das Uhrwerk im Gange ist, keine wie immer geartete Beklemmung der Athmungsorgane. 2) Die Lampe wurde absichtlich umgeworfen. Bei der gewöhnlichen Gaslampe würde ein Fortbrennen und Entzünden des Tisches und der darauf liegenden Utensilien entstanden sein, desgleichen auch bei einer gewöhnlichen Petroleumlampe, hier aber verlösch bei einer Neigung von  $45^{\circ}$  schon die Flamme. Es wurde sofort die Lampe auf den Kopf gestellt, mit den Füßen nach oben; nach einigen Minuten zeigten sich nur wenige Tropfen des in die obere Schicht des Apparates gedrunghenen condensirten Gases. Zurecht gestellt, konnte die Lampe wie vorher angezündet werden. Der Vortheil, dass die Gasflammen keinen Russ absetzen, wie dies bei anderen Beleuchtungsmethoden vorkommt, dass ferner eine einfache Drehung genügt, um die Flamme zur grössten Hitzeentwicklung für Heiz- und Kochzwecke zu bringen, die Gefahrllosigkeit und der Vortheil, dass man ohne Docht den Argand- und Schmetterlingsbrenner in Anwendung bringen kann, endlich die leichte und billige Möglichkeit, selbst die kleinsten wie die grössten Wohnungen mit hellem, weissem, nicht ungleichem, sondern constantem Lichte zu erhellen, dürfte ohne Zweifel den neuen Beleuchtungsapparat zu einem immerhin beachtenswerthen machen.<sup>1)</sup>

In die nämliche Kategorie wie die vorstehenden Apparate gehört auch der Apparat von Pond, Richardson und Morse<sup>2)</sup>, bei dessen Konstruktion hauptsächlich leichte Transportfähigkeit beabsichtigt, um ihn an verschiedenen Punkten in Häusern, zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen, Schiffen etc. verwenden zu können. Es war also dabei die Aufgabe: 1) die Luft durch flüssige Kohlenwasserstoffe mittelst eines Apparats zu treiben, dessen Wirksamkeit durch Bewegungen, denen der Apparat unterworfen wird, nicht merklich gestört wird, und 2) die Luft durch eine hinlänglich lange Säule von flüssigen Kohlenwasserstoffen zu treiben, um eine vollständige Sättigung derselben mit Kohlenwasserstoffdämpfen zu sichern. Zu diesem Zwecke ist eine Luftpumpe mit einem Reservoir für die flüssigen Kohlenwasserstoffe verbunden, dessen trichterförmiger Boden mit einer gewundenen Röhre in Verbindung steht. Letztere ist an ihrem Ende aufwärts gebogen und mit einer Luftkammer in Verbindung gebracht, in der eine doppeltwirkende Luftpumpe durch irgend ein Uhrwerk in Bewegung gesetzt wird. An der Luftkammer sind Ventile derart angebracht, dass bei jedem Pumpenhube Luft in die Kammer zugeführt und anderseits durch die Röhre in das Reservoir getrieben wird, aus dem sie

1) Winiwarter spricht sich — Deutsche Industriezeit. 1866 p. 188 — günstig über den Beleuchtungsapparat von Marcus aus.

2) Pond, Richardson und Morse, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 344.



dann nach den Brennern geführt wird. Damit der Gaszufluss an Orten, wo der Apparat heftigen Erschütterungen ausgesetzt ist, nicht zeitweilig oder ganz unterbrochen wird, kann in dem Reservoir unter dem Austrittspunkte des Gases ein sphärischer Deckel angebracht werden, der in der Mitte eine Oeffnung für den Gasaustritt hat, und damit die Luft in möglichst feinen Strömen durch die Kohlenwasserstoff-flüssigkeit durchgeht, können in der Röhre oder dem Reservoir fein durchlöchernte Scheidewände u. dergl. angewendet werden.

Die nebenstehende Abbildung (Fig. 59) zeigt einen solchen Apparat im Verticaldurchschnitt. *A* ist das Reservoir, ein hermetisch

Fig. 59.



geschlossenes cylindrisches Gefäß mit trichterförmigem Boden, der in der Mitte in die spiralförmig gewundene Röhre *B* endet. Ueber dem Reservoir liegt die Luftkammer mit Luftpumpe *C*; die Kammer besteht aus zwei Theilen, die mittelst Flanschen und Bolzen verbunden sind. Zwischen den Flanschen wird eine biegsame Scheidewand *E* von Kautschuk, Leder oder einem ähnlichen Stoff festgeklemt und dieses Diaphragma wird mittelst der durch die Stopfbüchse geführten Stange *F* von einem, in der Zeichnung weggelassenen Uhrwerk bewegt.

Auf jeder Seite der Scheidewand sind in der Luftkammer ein oder mehrere Ventile *VV* für den Luftzutritt und entsprechend sind Austrittsventile *WW* in den Ventilkammern *HH* angebracht, die mit der Röhre *B* in Verbindung stehen. *I* ist ein Rohr mit trichterförmigem Einguss *M*, durch welches die Kohlenwasserstoffflüssigkeit in das Reservoir gegossen wird. Der Hahn *J* dient dazu, den Gaszutritt nach dem Brenner abzusperren. Die Wirkungsweise des Apparats ist folgende: Das Reservoir *A* wird zuerst bis etwas unter dem Niveau des Gasabfuhrrohres mit flüssigem Kohlenwasserstoff gefüllt, wobei die Schlangenhöhle *B* durch das Reservoir fortwährend gefüllt gehalten wird. Dann wird das Uhrwerk aufgezogen und so der Stange *G* eine auf- und niedergehende Bewegung ertheilt. Die Abbildung stellt die Pumpenstange am Ende ihres aufsteigenden Hubes dar, wobei dieselbe das Diaphragma *E* gehoben und die Luft im obern Theil der Kammer zusammengedrückt hat. Die Zusammendrückung der Luft hat das Schliessen des über dem Diaphragma liegenden Eintrittsventils *V* und das Oeffnen des Austrittsventils *W* zur Folge, wodurch die Luft in der Luftkammer über dem Diaphragma zum Theil durch die Röhre *B* und durch das Oel getrieben wird. Beim Durchgang durch die Windungen des Schlangenhohres wird die Luft je nach der grössern oder geringern Länge dieses Rohres mehr oder weniger mit Kohlenwasserstoff-

dämpfen gesättigt. Beim Niedergang der Stange *G* tritt ganz derselbe Vorgang für die unter dem Diaphragma liegenden Ventile *V* und *W* ein. Die Luft, die sich mit Kohlenwasserstoffdämpfen gesättigt hat, sammelt sich in dem obern Theile des Reservoirs *A* und entweicht von da durch das Rohr *K* nach dem Brenner. — Eine grössere Leuchtkraft als bei Anwendung von Luft erzielt man, wenn man Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffgas durch die Kohlenwasserstoffflüssigkeit treibt.

J. T. Scholte<sup>1)</sup> (in Amsterdam) liess sich (für Bayern) eine neue Gasuhr patentiren. Dieselbe zählt zur Gattung derjenigen, bei welchen das Maassgefäss in eine Sperrflüssigkeit eintaucht und durch die Wirkung des Gasdrucks in Rotation versetzt wird. Dieselbe unterscheidet sich von anderen bekannten Gasuhren ihrer Gattung im Wesentlichen nur durch die Form ihrer Messtrommel, welche einen Hohlzylinder mit innen angebrachten Scheidewänden von Schraubenflächenform bildet, also eine archimedische Schraube darstellt. Die der Gegenstandsbeschreibung beigelegte Zeichnung zeigt eine viergängige Schraube, jeder Gang *einen* Umlauf beschreibend. Diese schraubenartig gebogenen Scheidewände sitzen nicht unmittelbar auf der Trommelachse, sondern auf einem dieselbe concentrisch umgebenden durchbrochenen Rohre, das noch vollständig in die Sperrflüssigkeit eintaucht. Die cylindrische Trommel ist an dem einen Ende durch eine flach gewölbte Wandung geschlossen, welche nur in der Mitte eine Oeffnung für den Durchgang des Gaszuführungsrohres enthält. An diesem aufwärts gerichteten Winkelrohre ist einerseits die horizontale Trommelachse gelagert. Die andere Lagerung ist an der gegenüberliegenden Wand des Gehäuses angebracht. Das zweite Trommelende ist offen und communicirt frei mit dem die Trommel umgebenden Gehäuse. Es erübrigt nur noch, zu bemerken, dass das zu starke Sinken des Niveau's der Sperrflüssigkeit auf ganz dieselbe Weise wahrnehmbar gemacht wird, wie bei allen bekannten nassen Gasuhren, nämlich durch ein mit einem Schwimmer in Verbindung stehendes Ventil, welches die Gaszufuhr absperrt, und dass der zu hohe Flüssigkeitsstand einfach durch ein in die Sperrflüssigkeit eintauchendes Bogenrohr verhütet wird, das den Ueberfluss derselben abführt. Das dargestellte Princip soll auch für Apparate zum Messen tropfbarer Flüssigkeiten Anwendung finden können.

Glycerin, zur Füllung der Gasuhren<sup>2)</sup> benutzt, wozu es sich wegen seiner schweren Gefrierbarkeit und seiner Nicht-Flüchtigkeit

1) J. T. Scholte, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 702.

2) Jahresbericht 1858 p. 552; 1859 p. 608; 1860 p. 566, 608; 1862 p. 711.



empfiehlt, soll nach einigen Angaben <sup>1)</sup> auf die Apparate zerstörend einwirken. Dagegen bemerkt W. K ü m m e l <sup>2)</sup> (in Hildesheim), er habe dort seit 5 Jahren 3—400 Gasuhren mit Glycerinfüllung in Betrieb, von denen eine grosse Anzahl revidirt worden sei, ohne dass sich eine Beschädigung der Trommel gezeigt habe; nur zwei Uhren waren stark zerstört, ohne dass ein Grund dafür zu entdecken war. Die einzige Unbequemlichkeit der Glycerinfüllung besteht darin, dass nach mehrjährigem Gebrauch sich am Boden der Uhren eine dichte, schleimige Masse ansetzt, welche die Trommel zuletzt völlig stehen macht. Er lässt daher die Uhren alle zwei Jahre ausgiessen, den Bodensatz ausspülen und dann neu füllen, wobei natürlich das alte Glycerin mit sehr geringem Zusatz wieder gebraucht wird.

Das Journal für Gasbeleuchtung <sup>3)</sup> bringt eine Uebersetzung der Verordnung über das Prüfen und Aichen der Gasuhren in Paris.

H. P é l i g o t <sup>4)</sup> berichtet über einen von H. Giroud construirten fernwirkenden Apparat zur Regulirung des Gasdruckes an allen Stellen der Gasleitung. A. C. Philippon <sup>5)</sup> verbesserte das zum Auffinden undichten Stellen bei Gasleitungen übliche Manometer.

C. Stölzel <sup>6)</sup> giebt erläuternde Bemerkungen über das Princip der sogenannten Sparbrenner <sup>7)</sup>, die von Zeit zu Zeit kometergleich auftauchen und ebenso schnell wieder vom Schauplatze abtreten. Zur Erzielung eines guten Lichteffektes sind nicht nur Menge und Qualität des Gases von Bedeutung, sondern auch, wie bekannt, der Verbrennungsmodus. In letzterer Hinsicht nun begehen die Consumenten häufig Fehler, so dass sie mit einer bestimmten Gasmenge nicht die Wirkung erreichen, die sie unter anderen Umständen bei gleichen Kosten erreichen könnten oder, was auf dasselbe hinausläuft, zur Herstellung einer bestimmten Beleuchtung mehr Gas, als nothwendig ist, verbrauchen. Das Leuchten der gewöhnlichen Kerzen-, Lampen- oder Gasflammen beruht darauf, dass sich aus den zur Verbrennung gelangenden Kohlenwasserstoffgasen zunächst feine, feste Kohlentheilchen

1) Vergl. F ö r s t e r 's Notiz, Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 410.

2) W. K ü m m e l, Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 374; Württemberg. Gewerbebl. 1866 p. 527; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 478.

3) Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 313; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1221 u. 1222.

4) H. P é l i g o t, Bullet. de la société d'encouragement 1866 p. 263; Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 414; Dingl. Journ. CLXXXI p. 349.

5) A. C. Philippon, Génie industriel 1866 Août p. 84; Dingl. Journ. CLXXXII p. 14.

6) C. Stölzel, Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 43.

7) Jahresbericht 1865 p. 763.

sscheiden, die in starkes Glühen kommen und sodann bei ihrer Weiterbewegung zu Kohlensäure verbrennen müssen. Tritt zu einer Flamme eine ungenügende Luftmenge hinzu, so bemerkt man deshalb, dass die Kohlentheilchen nicht vollständig verbrennen und ein Russen wirken, was um so leichter eintreten kann, je kohlenstoffreicher das angewendete Beleuchtungsmaterial war (namentlich bei Petroleum, Anthracin u. dergl. besonders häufig bemerkbar). Findet umgekehrt zu reichlicher Luftzutritt statt, so werden wenig, oder nach Umständen gar keine festen leuchtenden Kohlentheilchen ausgeschieden und man erhält, indem sämmtlicher Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe gleich zu Kohlenoxydgas und dann zu Kohlensäure verbrannt wird, nur eine blaue Flamme. Eine solche wird absichtlich in den sogenannten Kochbrennern, den Bunsen'schen Brennern u. s. w. erzeugt, wo es sich um Erzielung eines möglichst starken Hitzegrades handelt, tritt aber auch mehr oder minder, unter Benachtheiligung der Lichtstärke, hervor, wenn bei der Gasbeleuchtung das Gas auf uneignete Weise zum Verbrennen kommt. Letzteres findet namentlich statt, sobald dasselbe mit zu grossem Drucke den Brennern entströmt, denn indem es dann eine bedeutende Geschwindigkeit hat, reisst es durch Aspiration mehr Lufttheilchen mit sich fort und in die Höhe hinein, als zur besten Lichtentwicklung nothwendig sind. Der Druck soll im Allgemeinen 1 Zoll Wassersäule nicht übersteigen, beträgt er mehr, wie es öfters in Städten mit ausgedehntem Röhrensystem an den der Gasanstalt näher liegenden Lokalitäten der Fall ist, bemerkt man ein zischendes Geräusch der Flammen, so muss er den Consumenten im Hause auf ein geeignetes Maass beschränkt werden, bei welchem überhaupt noch eine nicht flackernde Flamme möglich ist. Dieser Zweck liegt auch den verschiedenen Systemen der Sparbrennern zu Grunde. Man hat bei denselben in mannigfaltiger Weise zwei übereinander angebrachte Brenner, Lochbrenner, Schnittbrenner, oder auch beide Arten miteinander combinirt, wobei der untere mit enger Ausströmungsöffnung wenig Gas unter dem stärkeren herrschenden Drucke hindurch lässt, der obere mit verhältnissmässig sehr weiter Oeffnung dasselbe zu einer Flamme von grösserer Ausdehnung und mit verminderter Ausströmungsgeschwindigkeit ausbreitet. Es wurde ferner dem ausströmenden Gase durch ein Hinderniss entgegen gesetzt, dass man zwischen erwähnten beiden Brennern oder auch nur, unter Anwendung eines einzigen grösseren Brenners, vor letzterem Drahtsiebe oder etwas Baumwolle einschaltete. Endlich sind auch Doppel- oder Zwillingsbrenner angewendet worden, bei denen ein ganz ähnlicher Erfolg durch das Aufeinanderstossen zweier Flammen erreicht wurde, die zu einer einzigen sammentfliessen und somit auch der Luft nur von zwei Seiten Zutritt



gestatten, während letztere, beim getrennten Brennen beider Flammen, zu vier Flächen Zugang haben würde. Es ergibt sich hieraus, dass die Sparbrenner überhaupt nur da zweckmässiger Weise anwendbar sind, wo zu starker Gasdruck vorhanden ist; bei schwächerem Gasdrucke, oder wenn dieser durch die Brenner selbst zu sehr vermindert wird, entstehen flackernde, wenig gespannte Flammen mit mehr gelbem als weissem Lichte und man muss dann zur Anwendung von Zuggläsern seine Zuflucht nehmen. Ein ganz analoger Erfolg wie durch Sparbrenner lässt sich aber auch ohne Weiteres schon dadurch erzielen, dass man genügend weite Brenner aufsteckt und durch theilweises Schliessen des Hahnes am Compteur oder der kleineren Hähne den Gaszufluss und die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases aus den Brennern vermindert. Fehlerhaft ist es dagegen, durch enge Brenner den Consum zu beschränken.

Der im Jahre 1866 aufgetauchte Patentgasbrenner<sup>1)</sup> von Brönner ist ebenfalls ein Sparbrenner und zwar ein Schnittbrenner mit weitem Schnitt, in dem unten ein Lochbrenner mit engen Löchern eingesetzt ist, im untern Brenner liegen unmittelbar auf den Oeffnungen ein kleines Knäuel zusammengeballten, sehr feinen Messingdrahts und einige Fasern Baumwolle. Derselbe hat den davon gehegten Erwartungen nicht entsprochen, indem sein Gebrauch Gasersparniss bloss auf Kosten der Helligkeit erzielt. Ueber die Sparbrenner im Allgemeinen und speciell über die Brenner von Kupp<sup>2)</sup> und Brönner hat Ph. Büchner<sup>3)</sup> eine umfangreiche Arbeit veröffentlicht, die sich an seine im Jahre 1855<sup>4)</sup> erschienene Abhandlung über die Nutzeffekte der Brenner anschliesst. Er erkennt den Nutzen der beiden erwähnten Brennerarten an. In gleichem Sinne spricht sich Kohlrusch<sup>5)</sup> aus.

Man hat eine Vorrichtung zur Verminderung der Hitze bei der Gasbeleuchtung<sup>6)</sup> construirt. Man umgiebt zu dem Ende den Cylinder des Argandbrenners mit einem zweiten Cylinder, welcher oben durch doppelte Glimmerplatten geschlossen ist; die erwärmte Luft wird durch vier Oeffnungen abgeführt, die im Boden des grössern Cylinders angebracht sind und mit vier abwärts geleiteten

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 219; Fürther Gewerbezeit. 1866 p. 31; Deutsche Industriezeitung 1866 p. 145 u. 223.

2) Jahresbericht 1865 p. 763.

3) Dingl. Journ. CLXXX p. 442; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 304 u. 352.

4) Jahresbericht 1855 p. 451.

5) Polyt. Notizbl. 1866 p. 130; Dingl. Journ. CLXXX p. 298; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 275.

6) Erbkam's Zeitschrift für Bauwesen 1866 p. 134; Polyt. Centralbl. 1866 p. 278.

Röhren in Verbindung stehen. Für einzelne Flammen, welche an der Decke oder an Wänden befestigt sind, hängt man den Argandbrenner mit Cylinder in eine unten geschlossene Glaskugel und bringt über derselben ein Rohr an, das sich nach unten zu trichterförmig erweitert und die erwärmte Luft abführt. In Paris angestellte Versuche haben ergeben, dass bei einer Röhre von 11 Meter Höhe und 0,24 Meter Durchmesser die am untern Ende einströmende Luft von  $6,5^{\circ}\text{C.}$  durch vier Flammen bei der Ausströmung eine Temperatur von  $13,5^{\circ}\text{C.}$  erreichte; hierbei wurden in der Stunde bei einer Verbrennung von 0,2 Kubikmeter gegen 200 Kubikmeter Luft durch die Röhre hindurch geführt.

Der Gehalt von Leuchtgas an atmosphärischer Luft, wodurch bekanntlich ein explosives Gasgemenge gebildet werden kann, lässt sich nach L. Thompson<sup>1)</sup> auf folgende einfache Weise erkennen. Man vermischt in einer Woulff'schen Flasche eine Lösung von 1 Th. wasserfreien schwefelsauren Manganoxydul in 2 Th. warmen Wassers mit einer Lösung von 4 Th. weinsaurem Kali-Natron (Seignettesalz) in 6 Th. warmem Wassers und giesst soviel Aetzkali- oder Aetznatronlauge zu, dass das Ganze beim Schütteln eine klare Lösung bildet. Darauf werden die Korke möglichst schnell eingesteckt, um die Luft abzuschliessen, und die eine Glasröhre bis gerade unter die Oberfläche der Flüssigkeit eingetaucht, während die andere nur oben durch den Kork hindurchgeht. Der so hergerichtete Apparat dient nur dazu, die Gegenwart von Sauerstoff im Leuchtgas zu entdecken, indem man das Gas mit der Geschwindigkeit von ca. 1 Kubikfuss in der Stunde durchstreichen lässt. Wenn reines Gas durchströmt, bleibt die Flüssigkeit klar; wenn aber Luft hinzutritt oder Leuchtgas, welches mit Sauerstoff oder Luft vermischt ist, durchstreicht, so wird sie schnell dunkelbraun gefärbt und zuletzt schwarz, indem das farblose Manganoxydulsalz durch Oxydation schwarzes Oxydhydrat liefert.

Berthelot<sup>2)</sup> wies die Gegenwart des (mit dem Acetylen und Benzol polymeren) Styrolen  $\text{C}_{16}\text{H}_8$  in dem Steinkohlentheeröle nach.

C. M. Warren<sup>3)</sup> hat die Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheeröle einer neuen Untersuchung unterworfen. Der zwischen  $80^{\circ}$  und  $178^{\circ}$  siedende Antheil besteht aus vier Kohlenwasserstoffen, welche der Benzolreihe angehören; die Siedepunktsdifferenz ist  $30^{\circ}$  und die Siedepunkte liegen für sie bei  $80^{\circ}$ ,  $110^{\circ}$ ,  $140^{\circ}$  und

1) L. Thompson, Chemical News 1866 No. 347 p. 37; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 408.

2) Berthelot, Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 296.

3) C. M. Warren, Sillim. Journ. (2) XL p. 79; Bullet. chim. 1866 Novbr. p. 389; Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 50.



170°. Der bei 140° siedenden Kohlenwasserstoff ist nicht identisch mit dem Cumol der Cuminsäure. Das von Church erhaltene Parabenzol ist wahrscheinlich nur ein Gemisch von Benzol und Toluol. Ueber die Eigenschaften der einzelnen Kohlenwasserstoffe giebt der Verf. folgende Details:

Benzol	siedet bei	79,4° (corrigirt 80,1°); spec. Gew. = 0,882 bei 15,5°
Toluol	" "	110,3° " " = 0,862 " 15°
Xylol	" "	139,8° " " = 0,866 " 15,5°
Isocumol	" "	169,8° " " = 0,853 " 15,5°

W. Crookes<sup>1)</sup> macht darauf aufmerksam, dass statt der Carbolsäure betrügerischer Weise nicht selten Steinkohlentheeröl verkauft wird. Als Unterscheidungsmittel der käuflichen Carbolsäure von diesem ganz werthlosen Surrogat dient ihre Eigenschaft, sich in 25 bis 70 Th. Wasser oder ihrem zweifachen Volumen Natronlauge zu lösen, während Kohlentheeröl fast unlöslich ist. Man braucht also nur einen Theelöffel voll Carbolsäure in eine Flasche zu bringen,  $\frac{1}{2}$  Liter warmes Wasser zuzugießen und die Flasche  $\frac{1}{2}$  Stunde lang von Zeit zu Zeit zu schütteln, worauf der übrige Rückstand die Verunreinigung anzeigen wird; oder man schüttelt 5 Th. Carbolsäure mit einer Lösung von 1 Th. Aetznatron in 10 Th. warmen Wassers und sieht wieder, ob und wie viel Rückstand bleibt. Parisel<sup>2)</sup> berichtet, dass die sogenannte krystallisirte Carbolsäure nichts anderes sei als farblose flüssige Säure, welche etwas Naphtalin gelöst enthält.

### Photometrie.

Ueber die Konstruktion der von Dumas und Regnault zur Prüfung der Helligkeit der Leuchtgasflammen benutzten photometrischen Apparate im Allgemeinen, sowie über eine von Deleuil construirte Wage mit automatischer Signalvorrichtung hat Felix Leblanc<sup>3)</sup> einen Bericht geliefert. Die Versuchsreihen sind unter der Leitung von Dumas und Regnault von Audouin und Bérard ausgeführt und diese, sowie die erhaltenen Resultate bereits 1862 im Auszuge<sup>4)</sup> veröffentlicht worden. Die Vorrichtungen, welche die Verf. gebrauchten, sowie die Resultate, welche sie erhalten, sind von grossem

1) W. Crookes, Polyt. Notizbl. 1866 p. 175; Dingl. Journ. CLXXXI p. 78; Polyt. Centralbl. 1866 p. 891.

2) Parisel, Polyt. Notizbl. 1866 p. 206; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1182.

3) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 533; Dingl. Journal CLXXX p. 122.

4) Jahresbericht 1862 p. 715.

Interesse. F. Bothe<sup>1)</sup> hat ein Tangentenphotometer construirt, bei dem, wie bei Bunsen's Apparat, die Vergleichung der beiden Lichtstärken durch Betrachtung eines theilweise transparenten Papierstreifens erfolgt, welcher auf beiden Seiten beleuchtet wird. Die Lichtquellen liegen jedoch nicht in einer geraden Linie, sondern sie senden ihre Lichtstrahlen unter sich rechtwinklig auf den Papierschirm, welcher von ihnen schräg bestrahlt wird. Dieses neue Instrument soll in seiner Anwendung bequemer und rascher sein, als das Bunsen'sche, da die Flammen nicht verschoben zu werden brauchen; ferner dasselbe den Vorzug besitzen, die ungleiche Beschaffenheit der beiden Seiten des Lichtschirmes durch einfache Umdrehung ausgleichen und die so günstig wirkenden transparenten Modificationsschirme ohne Weiteres anbringen zu können, endlich sind auch die störenden Einflüsse der Nebenbeleuchtung ganz ausgeschlossen. Die Stärke der Beleuchtung ist bekanntlich, abgesehen von der Entfernung der Lichtquelle, dem Sinus des Einfallwinkels proportional, so dass also bei gleicher Stärke und Entfernung der zu vergleichenden Lichtquellen der Schirm den rechten Winkel der von diesen ausgesandten Strahlen halbiren muss, um von beiden Seiten gleich stark beleuchtet zu sein. Eine Drehung des Schirmes nach der einen oder der andern Seite bringt dann zugleich eine Aenderung auf beiden Seiten hervor, ohne dass man die Entfernung einer Lichtquelle ändern muss. Bei Ungleichheit der Lichtstärke kann durch Drehung des Schirmes der Punkt herbeigeführt werden, wo beide Lichter gleiche Wirkung ausüben; aus der Beobachtung der Drehungsgrösse kann nun die Vergleichung der Lichtstärke deducirt werden. Der Apparat besteht aus einem unten geschlossenen, innen geschwärzten Cylinder von ungefähr 10 Centim. innerer Weite, in welchem drei unter sich rechtwinklige, in einer Ebene normal zur Cylinderachse liegende Röhren münden. Zwei dieser Röhren, im rechten Winkel von einander laufend, sind mit konischen Ansätzen versehen und werden nach den beiden zu vergleichenden Lichtquellen gerichtet; die dritte dient als Beobachtungsrohr. In dem Cylinder befindet sich der drehbare Schirm, welcher in der Gleichgewichtslage den rechten Winkel der beiden auf einander normalen Lichtröhren halbirt; die an ihm ausserhalb angebrachte Alhidade zeigt dabei auf einer Kreistheilung  $45^0$ , während eine Drehung den Winkel grösser, resp. kleiner als  $45^0$  machen muss. Ist nun die Lichtstärke der einen Flamme grösser, so wird der Schirm von ihr ab-, der andere jedoch zugekehrt, und die Tangente des abgelesenen Winkels giebt damit die Lichtstärke der einen, bezogen auf die der

1) F. Bothe, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1866 p. 140; Zeitschrift für analyt. Chemie 1866 p. 244; Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 26.



ändern; denn es ist, wenn  $\alpha$  und  $\beta$  die Winkel bezeichnen, unter denen das Licht der Lichtquellen von der betreffenden Intensität  $J$  und  $J'$  auf den Schirm auffällt:

$$J \sin. \alpha = J' \sin. \beta \text{ oder da } \alpha + \beta = 90^\circ, \\ \text{so ist } J \sin. \alpha = J' \cos. \alpha; \text{ daher: } J' = J \operatorname{tg.} \alpha.$$

Ueber das mechanische Aequivalent des Lichtes sind Arbeiten veröffentlicht worden von J. Thomsen<sup>1)</sup> und von M. G. Farmer<sup>2)</sup>.

1) J. Thomsen, Poggend. Annal. CXXV p. 348; Journ. für Gasbeleuchtung 1865 p. 400; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 60.

2) M. G. Farmer, American Journ. of sciences 1866 March p. 214; Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 302; Dingl. Journ. CLXXXI p. 46.

## *b) Brennmaterialien und Heizung.*

### **Torf.**

Neben den Steinkohlen, die in einem Jahr für Jahr enorm steigenden Maassstab ausgebeutet werden, hat die Natur bekanntlich vielen Ländern ein anderes Brennmaterial reichlich zugetheilt, das bis jetzt nur eine verhältnissmässig geringe Verwendung findet; es ist das der Torf, von dem z. B. Grossbritannien einen auf ca. 20,000 Millionen Tonnen (à 20 Ctr.) geschätzten Vorrath, Bayern einen solchen von ca. 2000 Millionen Ctr. etc. besitzt. Der Torf besitzt viele höchst werthvolle Eigenschaften als ein Rohmaterial für Brennstoffe; aber die Versuche, die bisher gemacht wurden, ihn in grossem Maassstab aufzubereiten, sind bis jetzt gescheitert, wegen der Schwierigkeit, eine Substanz zu behandeln, die ausserordentlich massig, dabei sehr lose ist und 75 bis 85 Proc. Wasser enthält. Das Wasser wegzuschaffen, den Torf zu verdichten und in Stücken von passender Grösse zu genügend niedrigem Preis zu formen, schien eine kaum zu lösende Aufgabe. In den meisten Fällen drückt man, um die nöthige Dichtigkeit hervorzubringen, den Torf durch kräftige hydraulische Pressen oder andere Maschinen zusammen. Nach der von Gwynne und Hodgson in England eingeführten Aufbereitungsart wurde der Torf erst getrocknet und pulverisirt und dann in Ziegelform gepresst; aber die Wirkung des Zusammenpressens ist rein mechanisch und obgleich es grosse Compactheit erzeugt, indem es die Torfpartikelchen in dichte Nähe zu einander bringt, so schafft es doch keine wirklich solide Masse; denn der Hitze ausgesetzt, nimmt dieselbe doch wieder ihren ursprünglichen Zustand an und zerfällt zu Pulver. So aufbereitetes Brennmaterial ist gänzlich unfähig, der Wirkung eines Gebläses oder auch nur eines mässigen Zuges zu widerstehen und obgleich Hodgson in England diese Fabrikationsmethode noch fortbetreibt, ist der Verbrauch



doch nur sehr beschränkt. Nach Cobbold's Aufbereitungsmethode<sup>1)</sup> wird der Torf unter Wasser gebracht, um die Fasern von der mehr zersetzten Masse zu trennen, und das Wasser dann durch einfache Verdunstung oder durch Centrifugalkraft entfernt; aber obgleich hierdurch ein sehr dichtes Brennmaterial erzeugt wird, so beraubt doch die Abwesenheit der Fasern dieses Brennmaterial der Cohärenz und ausserdem kostet der Process viel Arbeit und Geld. In England wurde versucht, Torf bloß auf seine zu liefernden chemischen Produkte zu verarbeiten, von welchen letzteren zwar sehr werthvolle gewonnen werden, die sogar Paraffinkerzen lieferten, aber die Kosten überstiegen bedeutend den Marktwert. Diese Versuche waren immerhin nicht ganz vergeblich, insofern als die gesammelten Erfahrungen sich als sehr werthvoll erwiesen; durch sie gelangte man zu der Vollkommenheit des jetzt in Horwich befolgten Aufbereitungsprocesses. Bei diesem ist mechanisches Zusammendrücken, als zu kostspielig und doch unwirksam, sorgfältig vermieden. Dagegen hat man die Eigenschaft des Torfes benutzt, zufolge welcher er sich, nach passender Vorbereitung, durch Vonsichgehen seiner Feuchtigkeit selbst zusammenzieht und vollkommen solid und zusammenhängend wird. Bis man eine Methode fand, Torf auf künstlichem Wege schnell und ökonomisch zu trocknen, war man nothwendigerweise auf das Trocknen an der Luft angewiesen und wo beschränkte Quantitäten, d. h. etwa 100 Tonnen jährlich, zu erzeugen sind, mag das Lufttrocknen genügen, aber für grössere Quantitäten würde es unzuverlässig und während eines grossen Theils des Jahres wohl gar nicht ausführbar sein. Nach dem in Horwich eingeführten System wird der Torf, wie er aus dem Moore kommt, auf eine besonders construirte Mühle gebracht, die ihn in eine vollkommen gleichmässige breiähnliche Masse verwandelt. Dieser Brei wird durch ein Tuch ohne Ende nach der Formmaschine gebracht, in welcher er beim Durchgang in ein Brod verwandelt und dann in Blöcke von irgend einer beliebigen Grösse geschnitten wird. Die Blöcke werden durch eine selbstthätige Vorrichtung auf ein endloses Tuch gelegt, welches sie in die Trockenkammer führt, durch die sie mit passender Geschwindigkeit auf einer Reihe endloser Bänder vor- und rückwärts gehen und dabei stets einem Strom heisser Luft ausgesetzt sind. Die endlosen Bänder sind so arrangirt, dass die Torfziegel von einem auf das andere abgelegt und hierbei zugleich jedes Mal umgewendet werden, damit in regelmässigen Zwischenzeiten stets andere Seitenflächen der Wirkung des trocknenden Luftstromes ausgesetzt sind; in Folge dessen gehen die Torfziegel trocken, hart und dicht aus der Kammer heraus.

1) Civil Engineer 1865 Nov. p. 324; Polyt. Centralkl. 1866 p. 99; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 204; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 204.

Dem so vorbereiteten Torf hat man den Namen „Torbit“ gegeben. Der nächste Process ist die Behandlung des Torbits in geschlossenen Oefen, wo er entweder in Torfkohle für Schmelzoperationen verwandelt oder bloß theilweise verkohlt wird, um als Brennstoff für Dampfkessel oder Puddelöfen zu dienen.

Das ganze in Horwich befolgte System ist in Hinsicht auf die grösste Ersparniss an Zeit und Arbeit eingerichtet. Der rohe Torf wird beinahe ganz automatisch durch Dampfkraft bearbeitet; an einem Ende eingeführt, geht er innerhalb 24 Stunden, nachdem er aus dem Moore gekommen, am andern Ende als Torfkohle heraus und die nöthige Handarbeit beschränkt sich auf die erste Operation des Ausgrabens; in Folge dessen ist die jetzige Auslage für Arbeitslohn und Brennmaterial nicht über 10 bis 12 Sh. pro Tonne Torfkohle. Ausserdem wird aber durch Anwendung der geschlossenen Oefen noch eine namhafte Ersparniss erzielt und werden eine Menge werthvoller chemischer Nebenprodukte, Ammoniak, Essigsäure, Paraffinöle etc. gewonnen, deren Ertrag allein nahe die Kosten des ganzen Aufbereitungsprocesses deckt. Die durch die Destillation erhaltene fettige Substanz giebt ein vorzügliches Schmieröl, dessen Menge ca. 5 Proc. des Gewichtes der gewonnenen Torfkohle beträgt und das in rohem Zustand zu 12 Pfd. Sterl. pro Tonne verkauft worden ist. Die aus dem Torbit gewonnene Torfkohle ist ausserordentlich dicht und rein; Versuche über ihre Heizkraft und Festigkeit haben die günstigsten Resultate ergeben. In den Horwicher Werken ist Roheisen im Kupolofen fertig geschmolzen worden; ca. 80 Tonnen bestes Eisen sind damit in einem kleinen, 8 Meter hohen, 1,8 Meter weiten Gebläseofen erzeugt worden; das verschmolzene Erz war theils Hämatit, theils Sphärosiderit und der Verbrauch an Torfkohle betrug 31 Ctr. pro 20 Ctr. erzeugtes Eisen, würde aber in einem grössern und besser construirten Ofen bedeutend geringer sein. Auch in Puddelöfen hat man mit Torfkohle gleich gute Resultate erzielt, indem gleichzeitig auch die Qualität des Eisens verbessert wurde. Für letztere Verwendung wurde der Torbit nur theilweise verkohlt, um ihn nicht der Flamme zu berauben, welche beträchtlich länger als die der Steinkohle ist. Einiges von dem in Horwich erzeugten Roheisen wurde dann zu Stangen verarbeitet, die in kaltem Zustand hin- und hergebogen werden konnten, ohne Risse zu zeigen. Brown & Lennox haben solches Eisen zu Ketten verarbeitet und bestätigen, dass seine Festigkeit bedeutend grösser als die durchschnittliche der besten Eisensorten gefunden wurde. Auf den Horwicher Werken wurde ein Versuch mit Torfheizung gegen die gewöhnliche mittels Steinkohlen an zwei auf einander folgenden Tagen angestellt, nachdem jedes Mal am Abend vorher das Feuer ausgeräumt worden war. Mit Steinkohle brachte



man den Dampf zu 10 Pfd. Spannung in 2 Stunden 25 Min. und zu 25 Pfd. in 3 Stunden; Torfmaterial brachte den Dampf in 1 Stunde 10 Min. auf 10 Pfd. und in 1 Stunde 32 Min. auf 30 Pfd.; 21 Ctr. Steinkohle erhielten den Dampf während  $9\frac{3}{4}$  Stunden auf 30 Pfd. Spannung, während für 8 Stunden nur  $11\frac{1}{4}$  Ctr. Torfmaterial nöthig waren. Ausserdem ergibt die Anwendung von Torf für Dampfkessel-feuerungen noch eine ziemliche Ersparniss dadurch, dass Torf nicht wie Steinkohle Schwefel enthält und also auch die Kesselwände und Roststäbe bei Torffenerung weniger leiden. In Bayern etc. hat man schon mehrere Jahre lang auf den Eisenbahnen Torfheizung in Betrieb und die Berichte der Beamten sollen eine namhafte Ersparnis in Bezug auf Abnutzung der Maschinen während dieser Zeit bekunden. An vorstehende Abhandlung schliesst sich eine Schilderung der Torfaufbereitung zu Derrylea<sup>1)</sup> (bei Portarlinton) an; dieselbe besteht im Aufreissen des Torfes durch Eggen, Trocknen in dünnen Schichten an der Luft, dann in Trockenöfen mit sehr ausgedehnten Flächen von Eisenblech mittelst Feuergasen und von den Pressen abgehenden Dampfes, Pressen des Torfes in eigenthümlich construirten Pressen.

C. Lintner<sup>2)</sup> (in Weihenstephan) ermittelte den Heizeffect des Kugeltorfes von Eichhorn in Feilenbach bei Aibling. Zu den Versuchen wurde der Destillirapparat des Laboratoriums in Weihenstephan benutzt. Derselbe wurde jedes Mal mit der gleichen Quantität Wasser gefüllt und so lange mit etwas Holz angewärmt, bis die Destillation im vollen Gange war. Zu jedem Versuche wurden 10 Pfd. des zu prüfenden Brennmaterials verbraucht, und derselbe erst dann für beendet betrachtet, als keine Wassertropfen mehr überdestillirten. Es verhielt sich der Eichhorn'sche Kugeltorf: 1) zum trocken Fichtenholz a) in der Dauer der Heizkraft wie 230:100, b) in der Leistung bei Verdampfung wie 233:100; 2) zum Freisinger Stichtorfe a) in der Dauer der Heizkraft wie 220:100 und b) in der Leistung bei Verdampfung wie 280:100. Um zu sehen, welchen Einfluss die Kugelform der Brennmaterialien auf ihren Heizeffect ausübt, wurden aus dem Fichtenholz, das zu obigen Versuche diente, Kugeln von der Grösse der Torfkugeln gedreht und dann ebenso aus dem Freisinger Torf Kugeln geformt und zum Versuche wie oben benutzt. Die Fichtenholzkugeln (wovon 11 Stück auf 1 Pfund bayr. gingen) verhielten sich zum Scheiterholz: a) in der Dauer der Heizkraft wie 110:100, b) in der Leistung bei Verdampfungen wie

1) Engineer 1866 March p. 231; Dingl. Journal CLXXXI p. 195; Polyt. Centralbl. 1866 p. 721; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 380.

2) C. Lintner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 113; Polyt. Centralbl. 1866 p. 618.

75:100. Die aus Freisinger Torf gefertigten Kugeln verhielten sich  
 1) zum Fichtenholz a) in der Dauer der Heizkraft wie 218:100,  
 b) in der Leistung bei Verdampfungen wie 175:100; 2) zum Freisinger Stichtorf a) in der Dauer der Heizkraft wie 153:100, b) in der Leistung bei Verdampfungen wie 210:100. Ueber die aus Freisinger Torf gefertigten Kugeln ist zu bemerken, dass dieselben mit der Hand geformt wurden und weder die Dichtigkeit noch die Grösse der Eichhorn'schen Kugeln besaßen. Von den Eichhorn'schen Kugeln gingen im Durchschnitt 8 Stück, von den Freisingern 20 Stück auf ein bayerisches Pfund. Ferner enthielten die Freisinger Kugeln bei 100<sup>0</sup> getrocknet noch um 8 Proc. Wasser mehr als die Eichhorn'schen. Diesen Versuchen reiht unsere Quelle nachstehende Folgerungen an, welche ihr von Seite eines bewährten Pyrotechnikers zukamen. Nimmt man die Erwärmungskraft des lufttrocknen Holzes zu 2800 Wärmeeinheiten, so folgen aus obigen Leistungen bei der Verdampfung:

a) für Freisinger Stichtorf . . . .	2332 W.-E.
b) „ Kugeln aus demselben Torf . .	4900 „
c) „ Kugeln aus lufttrocknem Holz .	4900 „
d) „ Eichhorn'schen Kugeltorf . .	6524 „

wo der lufttrockne Holz gleich 100 gesetzt

für Freisinger Stichtorf . . . .	83,3
„ Kugeln aus demselben Torf . .	175
„ Kugeln aus lufttrocknem Holz .	175
„ Eichhorn'schen Kugeltorf . .	233

Die Dauer der Heizkraft ist, wenn die des lufttrocknen Holzes gleich 100 gesetzt wird,

bei Freisinger Stichtorf . . . .	123,5
„ Kugeln aus demselben Torf . .	218
„ Kugeln aus trockenem Holz . .	110
„ dem Eichhorn'schen Kugeltorf .	230

### Fossile Kohle.

In der lufttrocknen böhmischen Plattenkohle (von Mürschau bei Pilsen), die in Bezug auf Gasfabrikation an Qualität wenig hinter der englischen Cannelkohle zurückbleibt, fand Marx<sup>1)</sup> (in Stuttgart):

1) Marx, Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 166.



	I.	II.	III.
Kohlenstoff	65,19	66,48	73,27
Wasserstoff	5,50	5,30	4,34
Stickstoff	1,70	1,73	1,57
Sauerstoff	8,03	9,89	11,25
Schwefel	2,81	2,65	0,99
Feuchtigkeit	2,00	2,30	6,10
Asche	14,77	11,65	2,48
	100,00	100,00	100,00

III. war Braunkohle, die der Saarkohle (aus der Heinitzgrube) nicht viel nachsteht.

In einer umfassenden Arbeit über die fossilen Brennstoffe und ihre unterscheidenden Kennzeichen giebt H. Fleck<sup>1)</sup> eine wissenschaftliche Erklärung des Backens und Sinterns der Steinkohlen, begründet auf umfassende chemische Untersuchungen von Kohlenproben aus allen deutschen Kohlendistricten mit Benutzung der bereits veröffentlichten Untersuchungen anderer Chemiker. Er theilt dabei in seiner Besprechung dieses wichtigen Gegenstandes, worin er die chemische Prüfung als das hauptsächlichste, fast einzig zuverlässige Mittel zur Beurtheilung einer Kohlenqualität bezeichnet, die Kohlen ein in I. Backkohlen, II. Back- und Gaskohlen, III. Gas- und Sandkohlen, IV. Sinterkohlen und Anthracite. Aus der chemischen Untersuchung verschiedener Holzsorten ergibt sich, dass die Menge des in denselben enthaltenen Wasserstoffes grösser ist, als zu dessen Vereinigung mit dem in der organischen Pflanzensubstanz vorhandenen Sauerstoffe und Stickstoffe nothwendig erscheint, sofern man letztere beide Körper in der Pflanze mit Wasserstoff zu Wasser und Ammoniak verbunden annehmen will oder bei der Zersetzung ersterer eine Bildung von Wasser und Ammoniak adoptirt, hervorgegangen aus der Wechselwirkung dieser drei Grundstoffe. Hiernach kann man, ohne deshalb dem wirklichen Sachverhalte vorzugreifen, den Wasserstoff in der organischen Pflanzensubstanz als zum Theil gebunden, d. h. durch den vorhandenen Sauerstoff und Stickstoff beanspruchbar, und zum Theil disponibel, d. h. zur Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen verwendbar, betrachten, so dass also z. B.

1) H. Fleck, Dingl. Journ. CLXXX p. 460; CLXXXI p. 48, 267; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1183, 1470, 1607; theilweise Deutsche Industriezeit. 1866 p. 404; Chem. Centralbl. 1866 p. 993.

in der organischen Substanz von	Kohlen- stoff.	disponibler Wasser- stoff.	nicht disponibler Wasser- stoff.	Sauerstoff und Stickstoff.
	Procent.	Procent.	Procent.	Procent.
Stroh . . . . .	46,86	0,36	5,87	46,99
Wiesenheu . . . . .	50,27	0,88	5,43	43,42
Weissbuchenholz . . . . .	48,50	0,51	5,66	45,33
Eichenholz . . . . .	49,95	0,57	5,49	43,99
Birkenholz . . . . .	49,38	0,71	5,54	44,37
Kiefernholz, altes . . . . .	50,15	0,67	5,46	43,68
„ junges . . . . .	50,89	0,95	5,35	42,81

enthalten sind, oder auf 1000 Pfund Kohlenstoff in der organischen Pflanzenmasse sind vorhanden: \*

in	disponibler Wasserstoff.	gebundener Wasserstoff.
	Pfund.	Pfund.
Stroh . . . . .	5,55	125,26
Wiesenheu . . . . .	17,70	107,80
Weissbuchenholz . . . . .	10,40	117,65
Eichenholz . . . . .	11,42	110,00
Birkenholz . . . . .	15,13	108,80
Kiefernholz, altes . . . . .	13,35	108,80
„ junges . . . . .	18,70	105,30

Der gebundene Wasserstoff ist aus der Annahme berechnet, dass 8 Proc. Sauerstoff 1 Proc. Wasserstoff binden; der so gefundene Werth, von der Gesamtzahl des Wasserstoffgehaltes abgezogen, liefert als Differenz den disponiblen Wasserstoff. In den fossilen Brennstoffen begegnet man einer mit dem fortschreitenden Vermoderungsprocess stetig wachsenden Zunahme an disponiblen und Abnahme an gebundenem Wasserstoff, deren Mengenverhältnisse jedoch selbstverständlich abhängig sein müssen von der ursprünglichen Zusammensetzung der vermodernden Pflanze. Eine Reihe zahlreicher Erörterungen über das Verhalten der Fossilien unter dem Einflusse höherer Temperaturen, nach welchem sich namentlich deren Eintheilung in Back- und Sinterkohlen bestimmt, liess in der Berechnung des disponiblen und gebundenen Wasserstoffes auf 1000 Gewichtstheile vorhandenen Kohlenstoffes ein Mittel erkennen, den physikalischen Charakter und zumal das angedeutete Verhalten der Kohlen, höherer Temperatur gegenüber, als von der chemischen Zusammensetzung abhängig zu betrachten und zu beurtheilen. Die Eigenschaften der Kohlen zu



bundenen, d. h. nicht disponiblen Wasserstoffe auch der Gehalt ein grösserer ist, so steht zu erwarten, dass schon bei 1000 C. getrocknete, sauerstoffreiche Kohlen schnell eine Temperatur, welche der des Wassers nahe liegt, ausgesetzt die chemisch gebundenen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, von gasförmigen Kohlenwasserstoff- und Kohlensäure entwickeln werden. Die Quantität der aus den Steinkohlen zu erzielenden Gase wird daher, einen gleichen und gleich hohe Zersetzungstemperaturen vorausgesetzt, disponiblen, also gebundenen Wasserstoffe proportional sein. Gaskohle im weitesten Sinn kann daher jede Kohle, die mindestens 20 Pfd. gebundenen Wasserstoff auf 1000 Pfd. enthält, angesehen werden; der Werth einer solchen Gas Kohle gleichzeitig abhängig von ihrem Gehalt an disponiblen Wasserstoff, durch dessen Anwesenheit die Leuchtkraft des Gases in der Kohlenwasserstoffdämpfe erhöht werden muss. Kohlen, die einen Gehalt von wenigstens 20 Pfd. gebundenem und 40 Pfd. disponiblen Wasserstoff besitzen, sind daher als die besten Kohlen zu bezeichnen. Namen Back- und Gaskohlen belegt worden. Gas Kohlen, d. h. mit hervorragenden backenden Eigenschaften, d. h. mit wenig gebundenem Wasserstoff, liefern bei ihrer Verkokung backende, leicht zertrümmerte, sandige Koks und führen zu Namen Sandkohlen, unter denen die Braunkohlen am häufigsten auftreten. Tritt endlich der Gehalt an disponiblen Wasserstoff unter 40 und der an gebundenem unter 20 Pfd. z.

- I. über 40 Pfd. disponibler, unter 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Backkohlen.
- II. über 40 Pfd. disponibler, über 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Back- und Gaskohlen.
- III. unter 40 Pfd. disponibler, über 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Gas- und Sandkohlen.
- IV. unter 40 Pfd. disponibler, unter 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Sinterkohlen, Anthracite.

Der Verf. berechnet nun aus ihrer Zusammensetzung den disponiblen und gebundenen Wasserstoff der Steinkohlen Westphalens, des Saarbeckens, der Eschweiler Mulde, der französischen und belgischen Becken, Oberschlesiens und Mährens, Niederschlesiens und Böhmens, des Zwickau-Chemnitzer Beckens und des Plauen'schen Grundes bei Dresden. Wir verweisen bezüglich der Details dieser Arbeiten auf die (der Redaktion des Jahresberichts vom Verf. gütigst übermachten) Originalabhandlungen, die von werthvollen graphischen Darstellungen begleitet sind. — Am Schlusse bespricht der Verf. die Bildung der fossilen Brennstoffe und geht dabei von der Annahme aus, dass dieselben Vermoderungsprodukte von Vegetabilien seien, die unter Entwicklung von Kohlensäure und Sumpfgas sich bildeten. Vergleicht man die Zusammensetzung des Holzes mit derjenigen einzelner Fossilien, so ist es in der That die relativ schnelle Zunahme des Kohlenstoffes in den letzteren, welche schon bei oberflächlicher Betrachtung der chemisch-analytischen Resultate zunächst in die Augen fällt. Die aschenfreie Substanz folgender Brennmaterialien ist folgendermaassen zusammengesetzt:

Kiefernholz	50,9 Proc. C;	6,3 Proc. (H + H <sub>1</sub> ) <sup>1)</sup> ;	42,8 Proc. (O + N)
Torf	55,2 " "	5,9 " "	38,8 " "
Braunkohle	65,6 " "	5,3 " "	29,0 " "
Molassenkohle	70,9 " "	5,5 " "	23,4 " "
Steinkohle	82,1 " "	4,3 " "	13,6 " "

Versucht man es, durch einfache Vergleichung der Bestandtheile des Holzes mit denen der Fossilien und dieser untereinander ein Bild über die Veränderung zu entwerfen, welche mit der Holzmasse bei dem Uebergang in Braunkohle oder Steinkohle vorgegangen, so findet man zunächst, dass nicht nur durch den Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser aus der Zellensubstanz der Pflanze ein relativ grösserer Kohlenstoffgehalt hervorgehen konnte, sondern dass auch der Kohlenstoff durch den Einfluss der entweichenden Gase in den Zersetzungsprocess der Pflanze mit hineingerissen werden musste, sollten sich Substanzen von der Zusammensetzung der Fossilien erzeugen können und hieraus lässt sich erwarten, dass bei dem Vermo-

1) H bezeichnet den gebundenen, H<sub>1</sub> den disponiblen Wasserstoff.



derungsprocess ebenso bestimmte, messbare und durch die chemische Formel ausdrückbare Werthe aufstellbar sein müssen, wie sie für die Erklärung und Berechnung des Processes der vollkommenen Verbrennung bereits existiren. Der Verf. versucht es nun, den Vorgang bei der Bildung der fossilen Brennstoffe durch Beispiele und Formeln zu veranschaulichen, auf die wir verweisen müssen.

Ueber die Verwitterung der Steinkohlen sind neue Versuche von Reder<sup>1)</sup> (in Osnabrück) angestellt worden. Die früheren Versuche von Grundmann<sup>2)</sup> (denen sich die von Varrentrapp<sup>3)</sup> und L. Thompson<sup>4)</sup> anschliessen), nach welchen ober-schlesische Kohlen durch neunmonatliches Liegen im Freien 58,2 Proc. Verlust durch Verwitterung erlitten, veranlassten die exhanov. Eisenbahnverwaltung, in Harburg, Hannover und Osnabrück Versuche über die Verminderung des Gewichtes und der Heizkraft der Kohlen durch längeres Lagern im Freien anstellen zu lassen. Nach dem Berichte Reder's ergaben die Versuche in Harburg und Hannover mit englischen und Stadthagener (Schaumburger) Kohlen, dass dieselben bei fast einjähriger Lagerung weder im Gewicht noch im Heizwerth Einbusse erlitten. Die Versuche in Osnabrück ergaben, dass Ibbenbürener Kohlen während eines Jahres 1,4 Proc., die von Zeche Couel in Westphalen aber nichts an Gewicht verloren, dass der Heizwerth der ersteren während einjähriger Lagerung im Freien um 6 Proc., der der zweiten um 2,6 sank und dass sich die Verkokungsfähigkeit, nach Tiegelversuchen, bei den ersteren um 4,6 Proc., bei den zweiten um 2,1 Proc. verminderte. — Die Generaldirection der Eisenbahnen etc. ordnete hierauf neue Versuche an, um die Ursachen der grossen Abweichungen gegen Grundmann's Versuche zu ermitteln. Es wurden diese Versuche mit kleineren Kohlenmengen angestellt, welche in dünnwandigen Töpfen denselben Zersetzungsverhältnissen ausgesetzt wurden, wie die in grösseren Haufen gelagerten Kohlen, nachdem festgestellt worden war, dass durch die Wandungen der Töpfe die Wärme der Halde nicht abgehalten werde. Für die Versuchsmassen wurde eine Mischung von zu Taubeneigrösse zerschlagenen Steinkohlen und gewöhnlichen Feinkohlen genommen; um die von Grundmann unter-

1) Reder, Zeitung des Vereins deutscher Eisenbahnverwaltungen 1866 No. 32; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 170; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1106; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 426; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 20.

2) Jahresbericht 1863 p. 752.

3) Jahresbericht 1865 p. 767. (In extenso ist Varrentrapp's Arbeit nachzulesen in den Mittheilungen für den Gewerbeverein in Braunschweig 1865; 1866 p. 57.)

4) Jahresbericht 1865 p. 767.

suchten ober-schlesischen Kohlen in ihrem Verhalten gegen andere zu prüfen, wurden neben frischen Brancepeth (Engl.)-Kohlen und solchen von Borgloh bei Osnabrück frisch geförderte Kohlen von Königsgrube in Oberschlesien zu den Versuchen verwendet. Nach zwölfmonatlicher Lagerung im Freien war bei allen drei untersuchten Kohlensorten nicht allein kein Gewichtsverlust eingetreten, sondern es hatte vielmehr eine kleine Gewichtsvermehrung stattgefunden, der Aschengehalt hatte sich ebenfalls nicht vermehrt und endlich hatten die ober-schlesischen Kohlen jede eigentliche Verkokungsfähigkeit verloren, hingegen die Borgloher und Brancepeth-Kohlen ihre ursprüngliche Güte bezüglich der Verkokungsfähigkeit vollkommen beibehalten.

Reder<sup>1)</sup> stellte ferner Versuche an über die Vermehrung des Gewichts der auf offenen Eisenbahnwagen verladenen Kohlen und Koks durch Regen während des Transportes. Er fand, dass die Gewichtszunahme von 1—5 Transporttagen 4,6—9,8 Proc. betragen könne.

Jevons<sup>2)</sup> bringt interessante Notizen über den Kohlenreichthum Englands und seine Dauer<sup>3)</sup>, die wir in Folgendem mittheilen. Der Kohlenvorrath in England, sagt er, sei weit entfernt, unerschöpflich zu sein und sei auf dem besten Wege des Erschöpfens, wenn man fortfährt, den Verbrauch an Kohlen von Jahr zu Jahr im Verhältnisse unseres jetzigen Mehrverbrauchs zu vermehren, so wird er nicht mehr hundert Jahre vorhalten. Unsere geologischen Kenntnisse sind jetzt so gross und so sicher, und das, was wir hier die unterirdische Aufnahme unserer Inseln nennen können, ist in solcher Vollständigkeit geschehen, dass wir mit ziemlicher Sicherheit sowol die Ausdehnung, die Mächtigkeit und die Zugänglichkeit unserer Kohlenfelder, sowie die jährlich an die Oberfläche gebrachte und verbrauchte Quantität Kohlen kennen. Der ganze noch in Grossbritannien befindliche Kohlenvorrath bis zu einer Tiefe von 4000 Fuss wird auf 80,000 Millionen Tonnen geschätzt. Unser jährlicher Verbrauch betrug in 1860 etwa 80 Millionen Tonnen. Nach diesem Verhältnisse würde die erreichbare Kohle noch 1000 Jahre ausreichen. Aber unser Verbrauch ist jetzt in stetiger Vermehrung begriffen, der Consum steigt  $3\frac{1}{2}$  Proc. pro Jahr, und wird im Jahre 1880 nicht 80, sondern 160 Millionen betragen, und, wenn er in dieser Weise fortfährt zu steigen, so werden die ganzen 80,000 Millionen Tonnen vor dem Jahre 1960 erschöpft sein. Ja, dieser Zeitpunkt wird vielleicht noch etwas früher

1) Reder, Zeitschrift des Vereins deutscher Eisenbahnverwaltungen, 1866 No. 43; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1447.

2) Dingl. Journ. CLXXX p. 158; Chem. Centralbl. 1866 p. 293.

3) Jahresbericht 1865 p. 768.



erreicht sein, denn unsere Berechnung schliesst alle Kohle bis zu 4000 Fuss Tiefe ein, und bis jetzt ist keine Kohle bis zu einer grösseren Tiefe als 2500 Fuss ausgebeutet worden; auch glauben wir nicht, dass Minen, wenn überhaupt, dann noch nutzbar in einer Tiefe von 4000 Fuss betrieben werden können. Wir wissen natürlich, dass thatsächlich unsere Kohlenfelder innerhalb dieser Periode nicht ausgenutzt sein werden. Wir sind uns klar darüber, dass das gegenwärtige Verhältniss der jährlichen Vermehrung nicht beibehalten werden kann. Mit jedem Jahre haben wir tiefer zu steigen für unsere Zufuhr; und tiefer gehen heisst, grössere und grössere Kosten für Arbeit, Maschinerie, Ventilation, Wasserhaltung, Unfälle etc. aufwenden müssen. Grössere Tiefe bedeutet daher einen erhöhten Preis für die emporgehobene Kohle, und diese Erhöhung des Preises wird den Verbrauch zurückhalten. Allein es ist gerade diese bevorstehende Erhöhung des Preises und nicht die endliche Erschöpfung, welche wir zu fürchten haben; denn es ist diese Erhöhung, welche unser Maass des Fortschritts limitiren und uns unserer besonderen Vortheile und industriellen Oberhoheit berauben wird. Sehen wir ein wenig näher den Modus operandi an. Die Schwierigkeit des Betriebes und des Förderns der Kohle wächst schnell, je mehr die Grube tiefer wird oder je nachdem untergeordnete Gruben überhaupt ausgebeutet werden können; die Hitze wird mehr und mehr unerträglich, die Stollen, Strecken und Querschläge werden länger, die Gefahr wird grösser, die Ventilation kostspieliger, die Quantität Wassers, die abzuhalten oder hinaufzuschaffen ist, schwerer zu bewältigen. Ein sehr kurzer Zeitraum kann Maschinenkohle und Schmelzkohle von 5 auf 10 s die Tonne erhöhen. Nun verbraucht aber eine Baumwollspinnerei von gewöhnlicher Grösse für ihre Dampfkraft 80 Tonnen Kohle per Woche. Dies macht zu 5 s 1000 L. das Jahr; zu 10 s per Tonne dagegen 2000 L. Aber die Baumwollenspinnerei ist voll von Maschinerien, und ein grosses Moment in den Kosten dieser Maschinerie ist die zum Schmelzen und Verarbeiten des Eisens, woraus die Maschinerie besteht, verwendete Kohle. Die Eisenbahnen, welche die Kohle zur Fabrik bringen und das Calico und Garn zurückführen zum Exporthafen, sind von Eisen gemacht und durch Kohlen betrieben; ebenso die Dampfboote, welche die Baumwolle zu unseren Gestaden führen und das Garn nach Deutschland exportiren; — der Preis des Transports, welcher ein sehr bedeutender Factor in den Gesamtkosten unserer Fabrikate ist, wird daher bedeutend vermehrt werden, sowol mittelbar wie unmittelbar, durch eine Steigerung der Kohlenpreise. Eine Erhöhung in diesem Preise von 5 auf 10 s per Tonne kann als gleichbedeutend mit 2000 Pfd. Sterl. das Jahr auf die Betriebskosten einer grösseren Baumwollenspinnerei geschätzt werden. Das heisst, jeder Fabrikant würde im

ergleiche mit der gegenwärtigen Lage der Dinge und im Vergleich mit fremden Ländern eine Last von 2000 Pfd. Sterl. das Jahr sich auferlegt sehen, und würde deshalb den Preis seiner Waaren in diesem Verhältnisse erhöhen müssen. Wie lange würde es ihm möglich sein, in diesem Missstande, oder wie es richtiger wäre zu sagen, bei dem Verfall seiner gegenwärtigen vortheilhafteren Lage, mit seinen Concurrenten Schritt zu halten? Und wie lange wird die Kohle selbst zum Preise von 10 s per Tonne geliefert werden?

Und dann beachte man, dass der Stillstand im Verbräuche der Kohle, d. h. die Verzögerung des Zeitpunktes ihrer endlichen und natürlichen Erschöpfung, nur durch die Steigerung der Preise hervorgerufen werden kann, und dass in dem Augenblicke, wo er eintritt, der Verfall unseres relativen industriellen Supremats begonnen hat. Wir werden das Ausgehen unserer Kohle in dem kurzen Zeitraume eines Jahrhunderts vermeiden; allein wir werden das nur können, indem wir weniger verbrauchen, und jetzt weniger verbrauchen, heisst weniger Eisen produciren, weniger Calico und Wollenmanufacte exportiren, weniger Schiffe verwenden, eine geringere Bevölkerung unterhalten, nicht so schnell in unserem Fortschritte, zurückweichen von unserer günstigeren Stellung. Wir können allerdings bewirken, dass unsere Kohle noch tausend Jahre vorhält, anstatt hundert, und die unvermeidliche Erhöhung ihres Preises auf ein sehr unbedeutendes Maass reduciren; allein wir können dies nur, indem wir im Stillstande bleiben, und im Stillstande bleiben heisst, durch andere Nationen uns im Wettlaufe überflügeln lassen, unsere ganze jährliche Vermehrung der Bevölkerung exportiren, vergleichsweise, wenn nicht positiv, ärmer und schwächer werden. Und kein Vorbeugen dieses Endresultates scheint möglich in der Theorie, noch in der Praxis irgend ein Mittel, es zu modificiren.

Wir können immerhin, heisst es, sparen im Verbräuche der Kohle, aber erstlich sind die grösseren Ersparungen, welche vernünftiger Weise in Aussicht genommen werden können, bereits eingeführt. Bei der Schmelzen des Eisenerzes werden zwei Drittel weniger Kohle verwendet als früher, und im Betriebe unserer Dampfmaschinen die Hälfte weniger. Zweitens ist es nur eine Steigerung im Preise der Kohle, welche uns zum sparsameren Gebrauche derselben anstacheln wird; und gerade diese Steigerung des Preises ist der Beweis und das Maass unserer Gefahr. „Exportirt keine Kohle mehr“, ruft man aus, und so klopft euren Vorrath. Wir können aber dieses Auskunfts Mittel nicht anwenden, wäre es selbst weise, es zu thun, oder im Einklange mit unserer Handelspolitik, ohne die Hälfte unserer Schifffahrt in Verwirrung zu stürzen, indem wir sie ihres Ballasttransportes berauben; und



selbst dann würde das Uebel kaum mehr als gemildert sein. „Warum, fragen Andere, sollten wir nicht, sobald unsere eigenen Vorräthe erschöpft sind, Kohlen von anderen Ländern importiren, welche noch reich sein werden an Mineral-Brennstoffen und so unseren Mangel ersetzen?“ Einfach darum nicht, weil von allen Handels- und Industrieartikeln die Kohle der umfangreichste im Verhältniss zu seinem Werthe ist; und dass der Umstand, sie zur Hand zu haben, sie im Ueberflusse, billig und ohne Transportkosten zu haben, es ist, welcher uns unsere industrielle Ueberlegenheit verschafft hat. Mit Kohle, von Amerika gebracht, mit Kohle zu einem Preise, welchen sie dann kosten würde, können wir weder unser Eisen schmelzen, unsere Maschinen im Betriebe halten, unsere Locomotiven treiben, unsere Schiffe fahren, unsere Garne spinnen noch unsere Tuche weben. Lange, ehe wir unsern Brennstoff importiren müssten, wäre das Spiel zu Ende. Von 146 Millionen Tonnen Kohlen, welche gegenwärtig in der Welt gewonnen werden, produciren Grossbritannien 80 Millionen und die Vereinigten Staaten nur 20. Allein das ist nur so, weil wir den Vorsprung hatten, und unsere Bevölkerung weit dichter ist, und weil unser Eisen und unsere Kohle für einander bequem liegen und auch bequem zum Transport. Sobald Amerika dicht bevölkert sein wird, wird sowol unsere Eisen- wie unsere Kohlenüberlegenheit — und Alles, was daraus folgt — auf Amerika übergehen; denn die Vereinigten Staaten sind in dieser Hinsicht unermesslich reicher als selbst England. Ihre Kohlenfelder werden auf 196,000 Quadratmeilen an Ausdehnung geschätzt, während die unserigen nur 5400 haben. Und das ist nicht Alles: ihre Kohlen sind oft besser in Qualität und unvergleichlich zugänglicher als die unseren, hauptsächlich im Ohiothale. An einigen Stellen in Amerika ist der Preis der Kohle am Förderpunkte selbst jetzt schon nur 2 Sh. per Tonne, gegen 6 Sh. in England.

### *Literatur.*

- 1) C. F. Zincken, Die Braunkohle und ihre Verwendung. Erster Theil. Hannover 1867 (1866), C. Rümpler.

Der erste Band des wiederholt im Jahresbericht (1864 p. 729; 1865 p. 771) beschriebenen Werkes, die Physiographie der Braunkohle enthaltend, liegt nun vollständig vor. Der zweite Band, dessen baldiges Erscheinen von den Technikern *sehnlichst* gewünscht wird, wird von der Verwendung der Braunkohle handeln.

### Petroleum als Heizmaterial.

Petroleum als Heizmaterial<sup>1)</sup> für Dampfkessel ist bekanntlich vielfach empfohlen worden, namentlich für Dampfschiffe, bis jetzt aber wol noch niemals (?) in Gebrauch gekommen. Kürzlich ist nun von Jackson & Watkins<sup>2)</sup> in Millwall (England) eine kleine Dampfyacht gebaut worden, die mit Barff & Sim's Patentapparat zur Feuerung mit Mineralöl versehen ist. Der Kessel ist ein gewöhnlicher Locomotivenkessel; zur Feuerung wird rohes Schieferöl der billigsten Sorte verwendet, das als Gas verbrannt wird. Die Versuche sollen sehr günstig ausgefallen sein; über die Kosten wird nichts angegeben.

Adams<sup>3)</sup> hebt die grossen Vortheile der Anwendung des Petroleums als Brennstoff hervor. Im Vergleich zu Steinkohlen bietet dieselbe dar: raschere Dampfentwicklung, geringere Herd- und Kessel-dimensionen, continuirliche Feuerung, Abwesenheit von Rauch, Asche und Rückstand, leichte Arbeit beim Schüren, Reduktion des für festen Brennstoff erforderlichen Raumes.

### Feuerungen.

C. Schinz<sup>4)</sup> stellte Versuche an über den Verbrennungsprocess und den Widerstand, welchen die Brennstoffe auf dem Roste dem Luftzutritte entgegensetzen. Das Problem der Rauchverhütung bei der Verbrennung von Steinkohlen sei längst principiell gelöst, indem es nur darauf ankomme, den Herd continuirlich mit kleinen Quantitäten Steinkohlen zu speisen, damit die aus frischen Kohlen abdestillirenden Kohlenwasserstoffe zu jeder Zeit in gleicher Menge auftreten und durch die stets fast gleichmässig zutretende Luft in derselben Zeit verbrennt werden, in der sie auftreten. Bei allen Vorschlägen aber habe man es übersehen, gleichzeitig die Mittel zu schaffen, dem Herde gerade diejenigen Luftmengen zuzuführen, die zur Verbrennung hinreichen, so dass in den Verbrennungsprodukten kein erheblicher Luftüberschuss sich finde. Da nun die Verbrennung aber Berührung (Contact) der sich verbindenden Körper erfordert, ferner eine gewisse Zeit, in welcher die Verbindung vor sich

1) Jahresbericht 1864 p. 725; 1865 p. 768.

2) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 459.

3) Adams, Revue universelle 1866 X p. 206; Civil Engineer and Architect's Journ. 1866 March p. 84; Polyt. Centralblatt 1866 p. 565; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 36.

4) C. Schinz, Dingl. Journ. CLXXXI p. 1 u. 81.



gehen kann, so muss der Verbrennungsprocess nothwendig modificirt werden durch das Verhältniss der Contactfläche, welche dem Luftstrom in der Zeiteinheit geboten wird. Ein und derselbe Brennstoff wird je nach der Grösse der Stücke, die auf dem Rost liegen, bei in gleicher Zeit und in gleicher Menge durchströmender Luft eine mehr oder weniger vollkommene Verbrennung liefern. Des Verf.'s Versuche bezweckten nun, diese Anschauungsweise zu prüfen und das Gesetz zu finden, welches die vollkommene Verbrennung bedinge, nämlich eine Verbrennung, bei der weder Luftüberschuss, noch unverbrannte Gase auftreten. Die zahlreichen Versuche, die sich namentlich auf die Analyse der Verbrennungsprodukte erstrecken, lehren, dass nur eine continuirliche Speisung des Herdes die Nachtheile beseitigen kann, ferner dass, um in den Verbrennungsprodukten weder Luftüberschuss noch brennbare Gase auftreten zu lassen, der Herd einen sehr kleinen Querschnitt haben muss, wobei aber die verfügbare Zugluft einer Säule von Verbrennungsprodukten von 25—100 Meter Höhe zu entsprechen hat. Die Aufgabe ist aber auf anderem Wege, nämlich der Gasheizung, längst gelöst.

Ad. Perrot<sup>1)</sup> berichtet über einen Apparat zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen mit Leuchtgas und Luft. Verbindet man eine gewisse Anzahl Bunsen'scher Brenner so mit einander, dass ihre Flammen ein einziges Bündel bilden, jedoch ohne dass sie sich vollständig durchdringen und zusammenfliessen, so erhält man eine brennende Gassäule, deren Heizvermögen ein höchst merkwürdiges ist, vorausgesetzt jedoch, dass sie durch einen gehörigen Zug die Kraft und die Geschwindigkeit erhält, welche ihr sonst fehlen würden. Um diese Flamme möglichst vollständig auszunutzen, muss man sie ferner in einen Ofen treten lassen, dessen Form nach den Umständen verschieden sein kann, in welchem aber eine Circulation der Verbrennungsprodukte hergestellt werden muss, so dass die den Schmelztiegel oder die Muffel umschliessende Hülle selbst auf beiden Seiten erhitzt wird; endlich muss auch der Zug, das Einströmen des Gases und dasjenige der Luft, so geregelt werden, dass möglichst wenig Hitze verloren geht. Die Form der Oefen ist keineswegs gleichgiltig; von den verschiedenen Gestalten, welche man derartigen Apparaten bis jetzt gegeben hat, verdient die von Gore angenommene den Vorzug. Indessen hat auch der Gore'sche Ofen seine Uebelstände und ist nicht in allen Fällen anwendbar. Mit einem Apparate, welcher per Stunde 2 Kubikmeter Gas unter einem Drucke von 5 bis 6 Centim. Wassersäule verbrennt, und ohne anderen Zug, als den

1) Ad. Perrot, *Compt. rend.* LXII p. 148; *Monit. scientif.* 1866 p. 110; *Dingl. Journ.* CLXXXI p. 284; *Polyt. Centrbl.* 1866 p. 1352.

durch ein Blechrohr von 2 Meter Höhe hervorgebracht, gelang es dem Verf., binnen 15 Minuten 670 Grm. Silber von 0,680 Feingehalt zu schmelzen. 30 Minuten hat er nöthig, um, wenn der Process gut geht, 1 Kilogr. Kupfer einzuschmelzen und in Barren zu giessen. Ferner gelang es ihm, verschiedene Proben von grauem und weissem Roheisen zu schmelzen. 500 Grm. eines als sehr strengflüssig bekannten Roheisens wurden binnen 30 Minuten eingeschmolzen und in Formen gegossen. Eine andere Probe von 750 Grm. schmolz binnen höchstens einer Stunde. Während der Operation kann man den Schmelztiegel mittelst eines Spiegels oder noch besser durch den auf der Oberfläche einer mit Wasser gefüllten Wanne erzeugten Reflex beobachten; in diesem Gefässe kann man das ganze Metall auf sammeln, falls der Tiegel etwa schmelzen sollte. Auch kann man das in Fluss befindliche Metall durch Oeffnen des Ofens beobachten, welcher cylindrische Form und mit Einschluss des Heizapparates nur 80 Centim. Höhe auf 25 Centim. Breite hat.

Zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen construirte auch Th. Schlösing<sup>1)</sup> eine Vorrichtung von folgender Einrichtung. In ein Kupferrohr von 0,3 bis 0,4 Meter Länge wird mittelst eines engern Rohres, das in das erstere an einem Ende einige Centimeter hineinragt, mittelst eines Gebläses Luft von ca. 0,15 bis 0,2 Meter Wasser Pressung eingetrieben. Ein wenig hinter der Mündung dieses letztern Rohres ist das Kupferrohr mit 2 einander gegenüberstehenden Löchern durchbohrt und hier von einem Muff umgeben, in welchen das Gas eingeleitet wird, um dann von dem Luftstrome angesogen, fortgerissen und so mit der Luft gemischt zu werden; die Einrichtung ist also ähnlich einem Bunsen'schen Brenner mit umgekehrtem Zutritt der Luft und des Gases. Die Luft- und Gasmenge wird so geregelt, dass beide genau in den theoretisch nöthigen Verhältnissen vorhanden sind. Beim Verbrennen dieses Gasmisches an der Luft erhält man eine grosse blaue Flamme, deren Heizkraft nicht grösser als die eines gewöhnlichen Löthrohrs mit gleichem Luftverbrauch zu sein scheint; tritt aber der Flammenkegel, ohne äussere Luft mitzureissen, in eine aus feuerfestem Material bestehende Hülle, so wird die Flamme sehr kurz und die Verbrennung erfolgt in einem engen Raum vollkommen unter höchst bedeutender Wärmeentwicklung. Schlösing empfiehlt

1) Th. Schlösing, Compt. rend. LXI p. 1131; LXII p. 187; Dingl. Journ. CLXXX p. 220 u. 224; Chem. News 1866 No. 325 p. 99; Monit. scientif. 1866 p. 59; Bullet. de la société chim. 1866 Juin p. 469, 470; Polyt. Centralbl. 1866 p. 802, 805; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 218; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 348; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 525.



die Vorrichtung sowohl für den Gebrauch in Laboratorien als auch, mit den entsprechenden Modificationen, für technische Zwecke.

Jeannel<sup>1)</sup> bringt eine abenteuerliche Idee, die Sonnenwärme zu Heizungszwecken zu verwenden<sup>2)</sup>, zu Markte. Wird geschmolzenes essigsaures Natron an freier Luft abgekühlt, so krystallisirt es bei  $58^{\circ}$  C. in prismatischen Nadeln; wird es aber bei Luftabschluss oder in feuchter Luft abgekühlt, so krystallisirt es selbst bei  $0^{\circ}$  C. nicht, sondern bleibt in Form einer weichen durchscheinenden Masse. Wird letztere trockner Luft ausgesetzt und mit einem trocknen festen Körper berührt, so krystallisirt sie plötzlich zu prismatischen Nadeln, indem ihre Temperatur plötzlich auf  $58^{\circ}$  C. steigt. Jeannel hält es nun für praktisch, essigsaures Natron im Grossen durch die Sonnenwärme im Sommer zu schmelzen, unter den geeigneten Verhältnissen abzukühlen und dann im Winter auf die angegebene Weise einen Theil der darin aufgespeicherten Wärme zu gewinnen.

Daalen<sup>3)</sup> (in Berlin) liess sich in Preussen ein Feuerungssystem patentiren, welches bereits mit entschiedenem Erfolge an einigen Orten angewendet wird. Zu den Abbildungen der Feuerung (die von E. Freudenthal in Berlin ausgeführt wird) sei bemerkt, dass die unterbrochen schraffierte Raum die Lage des Brennmaterials angiebt, Eisenheile eng, Feuerfeste Steine weit schraffirt sind und die Pfeile die Richtung des eingeblasenen Windes und der Flamme bezeichnen. Als directe Verbrennung wird im Folgenden die Richtung der Flamme bei gewöhnlicher Rostfeuerung, also vom Aschenfall zum glühenden Brennmaterial oder von unten nach oben und als umgekehrte Verbrennung die aussergewöhnliche Richtung der Flamme vom aufgeschütteten zum glühenden Material oder von oben nach unten bezeichnet werden. Fig. 60 stellt einen Ofen dar, in welchem der obere Schacht Z das Brennmaterial durch die zum Verschieben eingerichtete Schüttvorrichtung a empfängt. Die durch das Rohr b einströmende gepresste Luft zwingt die Flamme zur umgekehrten Richtung und erst im weiter vorgeschrittenen Verbrennungsprocess gelangt das Brennmaterial in den Schacht Y; hier verursacht der unten durch das Rohr d eingeblasene Wind, welcher im Canal d<sup>1</sup> vertheilt wird und ringsum in den Schacht Y mündet, eine directe Verbrennung, und es erfolgt die Vereinigung beider Flammen zur Ausströmung in die Canäle XX.

1) Jeannel, Polyt. Notizblatt 1866 p. 218; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 328.

2) Jahresbericht 1864 p. 729.

3) Dingl. Journ. CLXXX p. 102; CLXXXI p. 15; Hess. Gewerbebl. 1866 p. 250; Hannov. Gewerbeverein 1866 p. 13; Polyt. Centralbl. 1866 p. 569 u. 1006; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 72, 180, 196, 249; Württemberg. Gewerbebl. 1866 p. 229.

*D* ist eine Oeffnung zum Ausräumen der Asche. Zum Absperren und Reguliren des Windes sind zwei Drosselklappen *e, e* angebracht. Es wird also in ein und demselben Schachte die umgekehrte Verbrennung

Fig. 60.

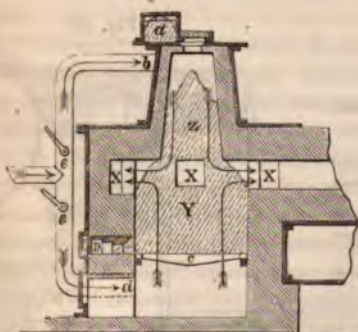
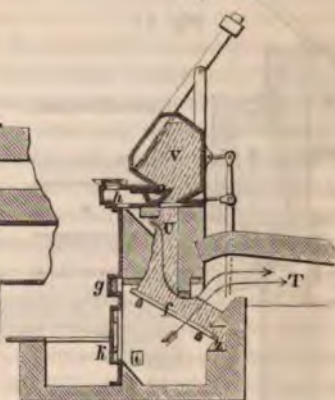


Fig. 61.



mittelst gepresster Luft so bewerkstelligt, dass dasselbe Brennmaterial durch weiteres selbstthätiges Heruntersinken allmählig in die directe Verbrennung übergeht. In Fig. 61 ist der Vorgang derselbe. Das Brennmaterial wird in den Füllapparat *V* aufgegeben, welcher oben mit einem Deckel und unten mit einem Schieber *o* verschliessbar ist, gelangt dann in den Schacht *U*, unterliegt dort der umgekehrten Verbrennung und fällt weiter unten auf den schrägen Rost *f*, um hier zur directen Verbrennung überzugehen. Behufs Entfernung der Schlacken ist am Hintertheil des Rostes eine Oeffnung *z* vorhanden, so dass die Schlacken von der Thür *g* aus dorthin gestossen und von der Thür *k* aus entfernt werden. Die Flammen von *U* und *f* vereinigen sich im Ofen *T*. Das obere Windrohr ist mit *h* und das untere mit *i* bezeichnet. Dieser Apparat hat eine scheinbare Aehnlichkeit mit solchen Oefen, wo der Schacht *U* als offener Füllschacht dient, ohne dass in demselben eine umgekehrte Verbrennung stattfindet, weshalb häufig Stockungen eintreten. Der wesentlichste Unterschied besteht aber in der oberen Einströmung gepresster Luft im verschlossenen Raum, wodurch bei grosser Kohlenhöhe in einem Schacht lediglich die umgekehrte Verbrennung erzeugt werden kann, weil ohne dieses Wind-einblasen höchstens eine Erzeugung von Gasen erfolgt, die zum Theil sogar nach Aussen entweichen. In Fig. 62 wird das Brennmaterial in den Behälter *J* aufgegeben und gelangt durch Drehen des Handrades *s* und der damit verbundenen Schraube in den Schacht *S*. Beim



Füllen des Behälters *J* wird ein Verschluss des Schachtes *S* durch den Schieber *c* bewerkstelligt. Das System ist im Wesentlichen beibehalten, jedoch eine Neuerung hinzugefügt, indem der Schacht *S*

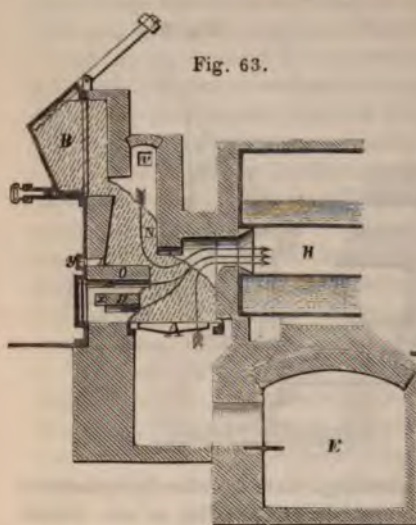


Fig. 63.

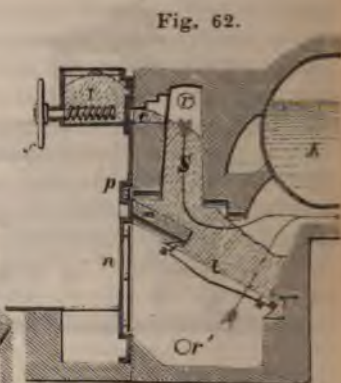


Fig. 62.

einen schrägen Boden *m* hat, wodurch der Rost *l* zum Theil entlastet wird. Das nöthige Vorangleiten desjenigen Brennmaterials, welches im Schacht bereits die umgekehrte Verbrennung durchgemacht hat, wird durch die Schrägstellung des Bodens *m* vermittelt und nöthigenfalls durch Einstossen einer Schürstange bei *p* unterstützt. *n* ist die Aschenthür. Das obere Windrohr ist mit *r* und das untere mit *r'* bezeichnet. *K* ist ein theilweise dargestellter Dampfkessel. In Fig. 63 wird das Brennmaterial bei *B* aufgegeben, von dort aus mittelst Schiebvorrichtung *W* in den Schacht *N* gebracht. Der Boden des Schachtes, mit *O* bezeichnet, liegt wagrecht, und somit erfolgt die Speisung des Rostes *A* mit glühendem Brennmaterial aus dem Schachte *N* mittelst Stösser von der Oeffnung *Y* aus. *q* ist ein Gewölbe, welches das Vorfallen des Brennmaterials hemmt. Die Wind- und Flammenrichtung ist wesentlich verschieden. Der Aschencanal *E* dient nämlich gleichzeitig als Windrohr und vermittelt auf dem Roste *A* die directe Verbrennung, während das Windrohr *v* im Schacht *N* die umgekehrte Verbrennung erzeugt. Als dritte Luftzuführung kommt noch das Windrohr *x* hinzu, welches gepresste Luft nach dem Orte der grössten Gluth, nämlich quer durch den Kohlenraum führt, wodurch die Schlackenbildung in grösserer Entfernung vom Rost ge-

halten wird. *H* ist ein Dampfkessel mit inwendigen Feuerröhren. Eine derartige, aus drei verschiedenen Windrichtungen oder aus drei besonderen Verbrennungsarten, der directen, umgekehrten und Quer-Verbrennung bestehenden Feuerungsmethode darf wol als ein separates neues und eigenthümliches Verbrennungssystem hingestellt werden.

Thierry's rauchverzehrende Feuerung, wesentlich ausgezeichnet durch Einführung überhitzten Dampfes in zahlreichen dünnen Strahlen in den Feuerraum, ergiebt nach Burnat<sup>1)</sup> einen Brennmaterialverlust von ca. 6 Proc., wenn man die zur Erzeugung des in den Feuerraum eingeführten Dampfes nöthige Steinkohlenmenge berücksichtigt, ist aber anderseits leicht und billig herzustellen und bewirkt, selbst wenn die Feuerung nur schwachen Zug hat, eine vollständige Rauchverbrennung. Thierry erklärte übrigens, dass der geprüfte Apparat nicht um Kohlenersparniss, sondern um Rauchverbrennung zu erreichen, construirt sei und erbot sich, für den ersteren Zweck noch einige Abänderungen anzubringen.

V. von Posch<sup>2)</sup> berichtet über die rauchfreie Verbrennung von Braunkohle auf der Saline zu Ebensee, mit Anwendung einer Combination eines Treppen- und Planrostes.

E. Polonceau<sup>3)</sup> berichtet über die rauchverzehrende Dampfkesselfeuerung von Delage; Dickerson<sup>4)</sup> beschreibt einen Siede- und Rauchröhrenkessel, H. Stöss<sup>5)</sup> einen Koksfüllofen zur Zimmerheizung.

Fr. E. Keferstein<sup>6)</sup> hielt in der Leipziger polytechnischen Gesellschaft einen Vortrag über Gasfeuerung, namentlich für weiche Braunkohlen. Derselbe ist auch für weitere Kreise lesenswerth. Dasselbe gilt von einer Abhandlung<sup>7)</sup> gleicher Tendenz, in welcher die Anwendung des Kohlenkleins der oberbayerischen Kohlengruben zur Gasfeuerung empfohlen wird.

1) Bullet. de la société industr. de Mulhouse 1866 p. 15; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 169; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1011; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 178, 286.

2) V. v. Posch, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1866 No. 18; Polyt. Centralbl. 1866 p. 708.

3) Delage, Annal. des mines (6) IX p. 307; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1575.

4) Dickerson, Annal. du Génie civil 1866 Nov. p. 751; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1574.

5) H. Stöss, Monatsschrift des Gewerbevereins zu Köln 1866 p. 225; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1378.

6) Fr. E. Keferstein, Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie 1866 Bd. I No. 5 p. 69—76.

7) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 345.



Siemens' Regenerativofen. H. Pütsch<sup>1)</sup> theilt über diese Ofen Folgendes mit. Bekanntlich haben dieselben den Zweck, sowol die zur Verbrennung kommenden Gase, wie die Luft, welche die Verbrennung unterhält, vorzuwärmen; dass dieselben ausgezeichnete Resultate liefern können, beweisen die von Fr. Siemens erbauten Ofen, wenn dieselben auch, namentlich die für Glasfabrikation, in Folge ihrer mangelhaften Konstruktion nur kurze Zeit diese Resultate ergaben und von geringer Dauer waren. Die in dem Gasgenerator erzeugten Gase haben, je nach dem Material, aus dem sie dargestellt werden, verschiedene Temperaturen und sind mehr oder weniger mit flüssigen und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen vermengt. Fr. Siemens kühlt nun bei Torf- und Steinkohlengas die aus dem Gasgenerator entweichenden Gase ab, indem er sie durch freiliegende, von der atmosphärischen Luft umgebene eiserne Röhren leitet. Dabei geht erstens eine grosse Menge Wärme verloren und zweitens condensiren sich die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in den Röhren, verstopfen dieselben häufig und müssen durch Auskratzen oder Ausbrennen entfernt werden, kommen also dem Ofen als Brennmaterial nicht zu gut. Nothwendig ist aber bei Siemens' Ofen eine Abkühlung der Gase, weil dessen Ventile weder eine Temperatur von über 300° C. ertragen, noch eine Ablagerung von Russ oder Theer aushalten, vielmehr in beiden Fällen undicht werden. — Von dem Gasventil werden die Gase durch die Regeneratorkammern nach dem Ofen geleitet. Nach Siemens soll es nothwendig sein, diese Regeneratoren senkrecht anzuordnen, indem dieselben dann als Schornstein wirken und die abgehende Feuerluft nur stehende Regeneratoren in den Horizontalschichten gleichmässig erwärmen könne. Dieser Ansicht widerspricht Pütsch, da er gerade mit liegenden Regeneratoren ausgezeichnete Resultate erlangt habe. Durch die Regeneratoren gelangen Gas und Luft in einen Raum, in welchem sie innig gemischt werden, und treten dann als fertige Flamme in den Ofenraum ein. Diese Mischung von Gas und Luft ist für den ganzen Gang des Ofens von der grössten Wichtigkeit; Gas und Luft dürfen nicht, wie es bei der Siemens'schen Konstruktion der Fall ist, in zwei getheilten Strömen durch den Ofen fliessen und nur an der Berührungsstelle eine intensive Hitze geben; sie werden zwar später vollkommen gemischt und gelangen zur Verbrennung, aber an einer für den Ofen schädlichen Stelle. Die Haltbarkeit der von Siemens erbauten Ofen ist stets eine sehr geringe gewesen, sobald höhere Temperaturen, wie z. B. zum Schmelzen von Grün- oder Tafelglas erzeugt werden sollen. Bei allen Sie-

1) H. Pütsch, Dingl. Journ. CLXXX p. 127, 322, 489; Berg- und hüttenm. Zeit. 1866 p. 184; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 158, 183, 307.

Siemens'schen Oefen für hohe Temperaturen werden die Regeneratoren unverhältnissmässig stark angegriffen, namentlich in Folge der ungenügenden Mischung von Gas und Luft, ehe beide in den Ofen treten; bei den Gasöfen werden die Gewölbe, welche die Sohlsteine tragen, in ihren Widerlagern angegriffen, so dass der Ofen nach kurzer Campaigne in sich selbst zusammenfällt, das Herdglas dringt allmählich durch Sprünge der Sohlsteine und die Fugen der Gewölbe in die Regeneratoren und verstopft dieselben; selbst wenn im Anfang der Campaigne Gas und Luft innig gemischt in den Ofen eintreten und in demselben vollkommen zur Verbrennung kommen, so werden doch durch das Herdglas, welches durch die Oeffnungen für Eintritt von Gas und Luft ausfliesst, diese Oeffnungen allmählich erweitert, die nöthige Mischung von Gas und Luft findet nicht mehr statt, die stärkste Wärmeentwicklung tritt nicht mehr im Ofen, sondern unter der Sohle und in den Regeneratoren ein und das Endresultat ist entweder eine verlängerte Schmelzzeit oder ein gesteigerter Brennmaterialverbrauch. Nach Pütsch's Erklärung sind nun alle diese Uebelstände der Siemens'schen Construction bei einem von ihm und Civilingenieur Ziebarth ausgeführten Ofen vermieden, was auch durch ein sehr günstiges Zeugnis von Schönmann & Itzinger über den von den genannten Ingenieuren auf dem Etablissement Neu-Friedrichsthal bei Uscz bewirkten Umbau der früheren Regenerativgasöfen für die Glasfabrikation bestätigt wird.

Anstatt der gewöhnlich zur Darstellung von Rosten für allerhand Feuerungen benutzten Eisenstäbe haben Longridge und Mash<sup>1)</sup> Blöcke oder Platten aus feuerfestem Thon zu verwenden gesucht, welche entweder mit durchgehenden, cannelirten Löchern versehen oder deren Aussenflächen so beschaffen sind, dass beim Zusammenstellen mehrerer solcher Blöcke Canäle entstehen, durch welche dann dem Brennmaterial die nöthige Luft zugeführt wird. Dimensionen und Gestalt der Thonplatten selbst, sowie der Luftcanäle müssen der Natur des Brennmaterials und dem durch die erzeugte Hitze zu erreichenden Zwecke selbstverständlich entsprechend angeordnet werden.

L. Thomson<sup>2)</sup> stellte Versuche an über den Kohlenverbrauch bei Dampfkesselfeuerungen. Aus den Resultaten geht hervor, dass, wenn eine gewisse Menge Kohle beim Verbrennen 1 Wärmeeinheit bildet, diese sich vertheilt

1) Longridge u. Mash, *Technologiste* 1866 Mai p. 427; *Polyt. Centralbl.* 1866 p. 838; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 308; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1866 p. 364.

2) L. Thomson, *London Journ. of arts* 1865 Nov. p. 257; *Engl. Journ.* CLXXIX p. 4; *Polyt. Notizbl.* 1866 p. 356.



mit $\frac{28}{60}$	auf nutzbare Dampfbildung,
$\frac{25}{60}$	auf Verlust durch Kohlenoxyd,
$\frac{7}{60}$	auf Verlust durch Strahlung und unvollkommene Leitung.

Was den Kohlenstoffverlust im Rauche<sup>1)</sup> betrifft, so ergaben in England angestellte Versuche, dass 1 Tonne = 20 Ctr. (20,4 Zolletr.) Steinkohlen bei gewöhnlicher Verbrennung 25 Pfd. (27,5 Zollpfd.) Russ liefert, welcher eine Heizkraft von  $\frac{4}{5}$  der Kohlen hat. Der Verlust an Heizkraft durch fortgeführten Kohlenstoff beträgt demnach  $\frac{1}{112}$  oder nicht ganz 1 Proc.

Crace-Calvert<sup>2)</sup> hat über die Rauchfrage (*smoke question*), die in England immer noch in erster Linie auf der Tagesordnung steht, Mittheilungen gemacht. Während in den Schornsteinen der Wohnhäuser der Rauch das Produkt einer ziemlich vollständigen Verbrennung ist, sind die Resultate der Kohlenverbrennung unter Dampfkesseln in grossen Etablissements ganz andere:  $\alpha$ ) Weil der in Verbrennung befindlichen Masse beständig Kohlen zugefügt werden. Es hört also hier die Destillation der theerhaltigen Produkte, welche in den Feuerungen der Wohnhäuser nur zeitweise vorkommt, niemals auf und es werden daher die Produkte der vollkommenen Verbrennung, welche in den Fabrikfeuerungen in der Nähe des Rostes gebildet werden, beständig mit einer ansehnlichen Menge theerhaltiger Substanzen gemischt, welche aus der Destillation der Kohlen durch deren unvollkommene Verbrennung entstehen.  $\beta$ ) Wie schon erwähnt, ist der Zug in den Schornsteinen unserer Wohnhäuser meistens so schwach, dass die Produkte der unvollkommenen Verbrennung zum grossen Theil sich im Schornstein selbst condensiren können; dagegen ist in den hohen Schornsteinen der Fabriken der Zug so stark, dass die sämtlichen schädlichen Gase oben ausströmen. Da nun viele derselben sich sofort verdichten, sobald sie mit der kalten atmosphärischen Luft in Berührung kommen, so können sie sich nicht in der Luft theilen und fallen auf die nächste Umgebung des Schornsteins nieder, wo sie in sehr bemerkbarer Weise die Vegetation angreifen.  $\gamma$ ) Schwarzer Rauch ist ein Gemisch aus den Produkten der unvollkommenen Verbrennung der Kohle mit Kohlenstoff in einem hohen Grade der Vertheilung. Die in der Atmosphäre schwimmenden festen Kohlentheile werden gewissermaassen Anziehungsmittelpunkte für die flüssigen Sub-

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 163.

2) Crace-Calvert, Chem. News 1866 No. 360 p. 194; Mech. Magazine 1866 Oct. p. 241; Poly. Centralbl. 1866 p. 1550.

stanzen und befördern dadurch die Condensation jener schädlichen Gase. Sie führen sie auf die umgebende Vegetation fort und befestigen sie auf derselben; es entsteht auf den Blättern und Stengeln der Pflanzen ein Niederschlag, welcher die Berührung mit den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft und folglich die Aufnahme der ihr Gedeihen bedingenden Kohlensäure hindert. Die Intensität dieser Wirkungen steht aber auch in directer Beziehung zur Intensität des Lichtes, und wenn schwarzer Rauch in grossen Mengen erzeugt wird, so lässt er die Lichtstrahlen nicht auf den Erdboden niederfallen und schadet auch in dieser Beziehung dem Gedeihen der Pflanzen. Der Verf. findet in den aufgestellten Punkten die Erklärung des Umstandes, dass in London die Vegetation eine weit bessere ist, als in Manchester, Leeds, Sheffield, Birmingham etc. Mit der nämlichen Frage beschäftigten sich eingehend R. Angus Smith<sup>1)</sup> und P. Spence<sup>2)</sup>.

Eine Kesselfeuerung mit Theer, wie solche an verschiedenen Orten<sup>3)</sup> angewendet werden, ist neuerdings in der Gasanstalt in Gaudenzdorf bei Wien<sup>4)</sup> angelegt worden. Der Theer fällt in einem entsprechend starken Strahl auf eine heisse Eisenplatte, die nur beim ersten Anfeuern durch Koks erhitzt wird und die entwickelten brennenden Gase ziehen unmittelbar unter den Kessel, ohne irgend Rauch oder Geruch zu veranlassen. Die Hitze ist fortdauernd vollkommen gleichmässig, da sie nur durch die Stärke des Theerzuflusses vollkommen geregelt wird und keine Unterbrechungen, wie bei anderen Brennstoffen durch Nachschüren, stattfinden. Ein Rost ist nicht vorhanden; der Boden unter der Eisenplatte ist mit Chamotteziegeln gepflastert, auf welchen eine Eisenplatte liegt. Ein mit dieser Theerfeuerung eingerichteter Gasofen in Gaudenzdorf, der 6 Retorten enthält und 50,000 Kubikfuss Gas in 24 Stunden liefert, bewährt sich seit 16 Monaten. 1 Ctr. Theer von der engl. Gasanstalt liefert gleichen Effect wie  $1\frac{1}{2}$  Ctr. des besten Koks.

Wasserofen<sup>5)</sup>. Der neuerdings von Clöter<sup>6)</sup> (in Emskirchen an der Würzburg-Nürnberger Bahn) construirte und durch Mensing und Mayer in Nürnberg ausgeführte Wasserofen<sup>7)</sup> ver-

1) R. Angus Smith, *Chemic. News* 1866 No. 359 p. 183.

2) P. Spence, *Chem. News* 1866 No. 361 p. 206.

3) *Jahresbericht* 1859 p. 655.

4) *Zeitschrift des österreich. Ingenieurvereins* 1866 p. 167; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 398.

5) Vergl. C. Schinz, *Die Wärmemesskunst* 1858 p. 298.

6) *Fürther Gewerbezeit.* 1866 p. 39; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 256.

7) Fl. Liebelt u. Co. in Berlin nehmen (*Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 158) die Gelegenheit wahr, auch ihre Wasserofen ins Gedächtniss zurückzurufen.



bindet die Vorzüge eines LeitungsOfens mit denen eines MassenOfens, da er vermöge seiner Construction nicht nur einen Raum schnell zu erwärmen, sondern demselben auch nachhaltig Wärme zu geben vermag. Der Heizraum dieses Ofens übertrifft den Feuerungsraum um das Dreifache an Höhe und ist durch stehende, rechtwinklig auf einander gerichtete Scheidewände in acht Räume getheilt. — Die vier Eckräume sind zur Aufnahme von Wasser bestimmt und oben durch Röhren mit einander verbunden, so dass sie durch eine Oeffnung gefüllt werden können. Zwischen den vier Wasserbehältern sind vier Feuerzüge angebracht. Die Verbrennungsgase vertheilen sich nach rechts und links in zwei Feuerzüge, vereinigen sich oben über dem vorderen Canal, gehen in ihm abwärts, ziehen über die heisse Oberplatte des Feuerherdes, steigen im hinteren Zuge in die Höhe, von wo aus sie durch ein kurzes Rohr in den Schornstein abgeführt werden. Auf diese Art geben die Verbrennungsgase ihre Wärme möglichst vortheilhaft ab. Jeder Feuerzug bietet gegen das Zimmer eine directe Heizfläche, rechts und links dieser Fläche hat er je eine Seite mit den zwei anliegenden Wasserräumen gemeinsam, so dass er einen grossen Theil seiner Wärme an das Wasser abgibt; jeder Wasserraum hat zwei Seiten, durch welche er Wärme empfängt, und zwei Aussenseiten gegen das Zimmer. Das Feuer erwärmt durch directe Heizflächen das Zimmer von der Zeit des Anheizens an, erwärmt aber zugleich das Wasser, welches im Ofen enthalten ist; sobald das Feuer abgebrannt ist, kann der Ofen ohne alle Gefahr geschlossen werden. Jetzt erhält die ausstrahlende Wärme des erhitzten Wassers das Zimmer in vollständig gleichmässiger Temperatur mindestens sechs Stunden lang; durch diese Vermittlung des Wassers kann weder im Anfang bei Heizung des Ofens eine grelle Hitze ausströmen, noch ist eine vollständige Erkaltung des Ofens und dadurch des Zimmers, selbst nach 12 Stunden, möglich, es herrscht im Gegentheil die gesündeste, stetige, nicht zu trockene Temperatur. Eine Belästigung durch Ueberströmung des heissen Wassers oder gar durch Dampfentwicklung ist durchaus nicht zu fürchten, indem an einem der beiden rückwärts liegenden Wasserräume in der normalen Wasserstandshöhe ein Knierohr angebracht ist, welches das überströmende Wasser in ein am Fusse befindliches Wasserreservoir ableitet und bei allenfallsiger Siedehitze die entstehenden Wasserdämpfe in demselben Apparate zur Condensation bringt; übrigens tritt bei zweckentsprechender Heizung des Ofens eine so hohe Erhitzung des Wassers nie ein. Dicht über dem Boden der Wasserräume sind Hähne angebracht, durch welche das Wasser bei längerer Unterbrechung abgelassen werden kann, eben dadurch kann man stets warmes Wasser für beliebigen Gebrauch sich entnehmen. Der Ofen kann mit Steinkohlen oder Holz geheizt wer-

den, ist einfach und sehr dauerhaft construirt, kann auch nicht durch Ueberhitzung in seinem Material beschädigt werden; es verbrennen die Heizmaterialien durch die oben beschriebene Führung der Verbrennungsgase vollständig, so dass der Ofen nicht leicht verrussen kann. Durch alles dies sind die durch längeren Gebrauch erwachsenen Reparaturkosten auf ein Minimum beschränkt.

(Mit dem Wasserofen von Mensing & Mayer in Nürnberg — sagen die Herren Klett & Co. in Nürnberg, die einen solchen seit längerer Zeit in einem ihrer grösseren Bureaus in Gebrauch haben — werden durch Anwendung von Wasser überraschend günstige Heizresultate erreicht. Nicht nur erfolgt mit diesem Ofen bei mässigem Verbrauch von Brennmaterial die Erwärmung des Locals in gleicher Zeit, wie bei gewöhnlichen eisernen Oefen, sondern es bewirkt auch die grosse Quantität miterhitzten Wassers eine so andauernde Ausströmung angenehmer Wärme, dass dadurch die Temperatur im Local mindestens 6 Stunden auf nahezu gleicher Höhe erhalten wird. Diese Oefen vereinigen daher die Vortheile der eisernen Oefen (schnelles Heizen) mit denen aus Thon (lange Zeit ausgiebige Wärme). Wenn man die Wasseröfen nach verhältnissmässig kurzem Heizen abschliesst, und zwar geschieht dies nicht mit der gefährlichen Ofenklappe am Abzugsrohr, so wirkt der Ofen wie eine Wärmflasche und erhält noch über 6 Stunden das Local in gleichmässiger Temperatur. Ausserdem bieten sie die Annehmlichkeit, dass man jeder Zeit warmes Wasser hat. Der grosse Vortheil, den die Wasseröfen vor den Thonöfen haben, besteht darin, dass das Wasser nahezu eine 5fach grössere Wärmecapacität hat, als der Thon; der Wasserofen ist demnach bei demselben kubischen Inhalt ein nahezu 5fach grösseres Wärme-reservoir.)

Das System der Luftheizung mittelst sogenannter Calorifères, das in Grossbritannien, Nordamerika, Schweden und Russland ziemlich allgemein eingeführt ist, bricht sich nunmehr auch in Deutschland Bahn; namentlich für öffentliche Gebäude mit weiten Räumen (z. B. die beiden grössten Kirchen der Stadt Leipzig), obgleich es auch für Privatwohnungen durchaus zweckmässig erscheint. Unter den verschiedenen bisher aufgetretenen Verfahren der Luftheizung sind diejenigen von Hartmann in Augsburg, Boyer & Co. in Ludwigshafen a/Rh., Bacon & Perkins in Hamburg die bekanntesten. Neuerdings haben Reinhardt & Sammet in Mannheim sich durch das ihrige einen Namen erworben. Ihre Calorifères befinden sich im Souterrain und haben so grosse Heizflächen nebst so geregelter Circulation, dass das Feuer ausgenutzt und der Eintritt von Rauch in die Canäle unmöglich gemacht wird. Die zu erwärmende Luft wird von der Aussenseite des Gebäudes hergeleitet, wo sie am



reinsten ist, und tritt, nachdem sie sich um den Calorifère erhitzt hat, mittelst Einstromungscanäle in die zu heizenden Räume. Wand-schieber von gefälliger Form regeln den Eintritt der Heizluft derart, dass bei wechselnder äusserer Temperatur in den Räumen eine gleichmässige Wärme erhalten wird; Ausströmungsöffnungen führen die durch Athmen u. s. w. verdorbene Luft schnell ab. Eine tröpfelnde Wasserrinne, welche sinnreich mit dem Apparat verbunden ist, versieht den Luftstrom mit so viel Wasserdampf, als zum gesunden, behaglichen Athemholen nothwendig ist. Zu diesen innern Vortheilen, der Ofenfeuerung gegenüber, gesellen sich noch einige äussere von erheblichem Werth, nämlich ein bedeutender Minderverbrauch an Brennmaterial und die Abhaltung von allem Staub und Schmutz. Endlich kann die ganze Heizung durch einen gewöhnlichen Arbeiter besorgt und sicher geregelt werden. Bei dem System der Luftheizung, welches die Firma Boyer & Co. in Ludwigshafen bereits vielfach (namentlich in Bayern, so z. B. in der Aula der Universität München, dem Centralbahnhofs in Würzburg etc.) ausgeführt hat und das 75 Proc. Nutzeffect geben soll, werden die Heizröhren nicht aus Eisenblech, sondern in Holzkohleneisenguss von angemessener Wandstärke ausgeführt und die Apparate sind so eingerichtet, dass kein Theil derselben weissglühend und nur der kleinste Theil rothglühend wird, so dass Reparaturen fast gar nicht vorkommen und die Luft niemals durch entweichende Verbrennungsprodukte verunreinigt wird. Um den Röhren bei kleinem Durchmesser eine möglichst grosse Heizfläche zu geben, erhalten sie einen plattelliptischen Querschnitt, so dass pro Kilogramm stündlich verbrennender Kohlen 2,5 Quadratmeter Heizfläche geboten werden können. Um die Wärme der Verbrennungsprodukte vollständig zu verwerthen, lässt man dieselben ein inneres Röhrensystem durchlaufen und in das äussere erst treten, nachdem sie schon wesentlich abgekühlt sind. Die Strahlwärme des erhitzten Röhrensystems wird so ganz von dem äussern System aufgefangen und von diesem an die mit ihm in Berührung kommende zu heizende Luft wieder abgegeben. Das äussere Röhrensystem ist von einer mit einer glatten Kalkschicht überzogenen Mauerhülle umgeben, welche sich nur so wenig erwärmt, dass ein Wärmeverlust nach Aussen durch Strahlung, welche nicht der zu erwärmenden Luft zu gut kommt, fast gar nicht stattfindet. Die Verbrennungsprodukte werden so weit abgekühlt, dass sie mit kaum 100° C. in den Schornstein entweichen. Der Rauch wird, wenn nicht ganz schlechtes Brennmaterial angewendet wird, fast vollständig verbrannt und können meist unmittelbar die gewöhnlichen Kamine verwendet werden. Um die der gewöhnlichen Luftheizung so oft und mit Recht vorgeworfene unangenehme und schädliche Trockenheit zu vermeiden, wird die erwärmte Luft mit

Wasserdampf gemischt und zwar werden täglich pro 100 Kubikmeter Heizraum  $1\frac{1}{2}$ —2 Liter Wasser verdampft.

Fr. Varrentrapp<sup>1)</sup> hat einen sehr beachtenswerthen Aufsatz geschrieben über Heizung mit Wasserdampf.

An die vorstehenden Heizapparate schliesst sich ein von J. A. Bremen<sup>2)</sup> construirter Ofen zur schnellen Erwärmung grösserer Räume an.

Buff<sup>3)</sup> (in Giessen) hat eine Abhandlung publicirt über den Einfluss des Windes auf den Zug in den Schornsteinen, um der ziemlich allgemein adoptirten Ansicht zu steuern, dass der Wind, selbst bei horizontaler Richtung, nachtheilig den Zug beeinflusse. Letztere Meinung stützte sich auf das Factum, dass in niedrigen Schlöten der Rauch durch den Wind häufig zurückgetrieben wird, ferner auf die Betrachtung, dass der Wind den Rauchstrom veranlasst, beim Verlassen des Schlotcs eine schiefe Richtung einzuschlagen, was eine Verengerung der Querschnittsfläche der Rauchsäule im Verhältnisse der Linien  $ac:ab$  (Fig. 64) zur Folge hat. Dabei hat man aber ausser Acht gelassen, dass der Wind den Rauchstrom nicht nur schieb richtet, sondern auch beschleunigt. Mit Berücksichtigung des letzteren Umstandes hat man nun<sup>4)</sup> zu beweisen versucht, dass der Wind den Zug unverändert lasse, indem die Geschwindigkeit in demselben Verhältnisse zunehme, als die Querschnittsfläche abnehme. Der aus dem Schornstein austretende Rauch erhält jedoch nicht plötzlich durch seine ganze Masse, sondern nur durch eine Reihe von Beschleunigungen, d. h. in der Zeit, die Geschwindigkeit der äusseren Luft.

Der äussere Luftstrom stauet und verdichtet sich vor der Ausmündung, wo ihm eine gegen seine eigne Richtung relativ ruhende Gasmasse (der Rauch) entgegensteht. Letztere wird durch den aus der Stauung hervorgehenden Druck nun auch in der Richtung des Windes in Bewegung

Fig. 64.



1) Fr. Varrentrapp, Mittheil. für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig, 1865; Braunschweig 1866 p. 46—56.

2) J. A. Bremen, Polyt. Centralbl. 1866 p. 378.

3) Buff, Gewerbebl. für Hessen 1866 No. 14 p. 105; Dingl. Journ. CLXXX p. 214; Kurhess. Gewerbebl. 1866 p. 797; Polyt. Centralbl. 1866 p. 794; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 256; Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 535; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 304.

4) Der Verf. hat hier namentlich den Artikel Heizung in Marbach's physik. Lexikon, 2. Auflage, Leipzig 1854, Bd. III p. 753 (der Artikel ist von H. Emsmann in Stettin geschrieben) im Sinne. Ausführlicher ist der fragliche Gegenstand behandelt in Péclel, Traité de la chaleur, 1860 Tome I p. 235 (Influence des vents) und C. Schinz, Wärmemesskunst 1858 p. 125.



gesetzt und gewinnt so stufenweise durch ihre Masse eine wagerechte Geschwindigkeit, während die aufsteigende fort dauert. Die Bewegung des Rauchs ausserhalb des Schlot es geht also allmählig aus der senkrecht aufsteigenden in diejenige des Windes über und kann folglich keine geradlinigte sein; sie gleicht der äusseren Erscheinung nach mehr derjenigen eines wagerecht ausfliessenden Wasserstrahls. Daraus folgt, dass die Querschnittsfläche der ausströmenden Rauchsäule durch die Einwirkung des Windes in geringerem Grade vermindert wird, als ihre Geschwindigkeit zunimmt. Wenn demnach der Rauch durch den Druck der vor dem Schornstein sich anstauenden Luft eine grössere Geschwindigkeit erhält als diejenige ist, womit er das Rohr verlässt, und wenn gleichwol die Querschnittsfläche der strömenden Säule nicht verhältnissmässig verengert wird, so muss mehr ausströmen, als zur Ausmündung gelangen kann, d. h. es bildet sich nächst der Mündung ein verdünnter Raum oder es entsteht ein Saugen. Man sollte hieraus den Schluss ziehen, dass wagrecht wehende Winde den Zug fördern.

Ohne Zweifel haben viele Architekten hinsichtlich dieses Verhaltens Beobachtungen gesammelt; aber vergeblich hat der Verf. in Schriften darüber nachgeforscht. Auch in dem Werke von Breymann und Lang (Allgemeine Bau-Construktions-Lehre) sind zwar mancherlei Rathschläge niedergelegt, sowie Beschreibungen von Vorrichtungen, um die Windströmungen an den Ausmündungen der Rauchröhren unschädlich zu machen, aber es findet sich darin keine auch nur annähernd wissenschaftlich begründete Auskunft über die eigentliche Quelle jenes schädlichen Einflusses, um dessen Beseitigung es sich handelt. Versuche, im kleinsten Maassstabe ausgeführt, wenn sie passend gewählt und abgeändert worden wären, um das Gesetzmässige einer Erscheinung, sowie die Beziehungen zwischen Ursache und Wirkung deutlich hervortreten zu lassen, gestatten in den meisten Fällen sicherere Schlüsse auf verwandte Vorgänge im Grossen, als die emsigste Verfolgung dieser Vorgänge selbst es vermag.

Aus diesem Grunde hält Verf. es für passend, einige einfache, leicht zu wiederholende Versuche hier mitzutheilen, welche vorzugsweise geeignet scheinen, über den Einfluss, welchen der Wind auf die Mündungen der Rauchröhren äussert, Rechenschaft zu geben. Wenn man ein Wasser-Manometer, etwa von der Gestalt wie Fig. 65, einem starken Luftstrome entgegenstellt, so erhebt sich bekanntlich das Wasser auf der Seite der Ausmündung *b* des Manometerrohrs, weil die Geschwindigkeit des Stroms sich bei der Einmündung *a* in einen Druck verwandelt, der sich zu der bereits vorhandenen Spannkraft der Lufttheile hinzufügt. Hat der Luftstrom die entgegengesetzte Richtung zur Stellung des Manometers (Fig. 65), so sinkt die Wassersäule

auf der Seite *b*, oder der Strom, indem er sich von der Einmündung *a* entfernt, übt auf die hier ruhenden Lufttheile eine Saugkraft. Dem erwähnten Uebergewichte des Drucks in der Richtung der Bewegung verdankt ein isolirter Strahl ausströmender Luft seine Fähigkeit, ruhende Luft, welche ihm den Weg versperrt, vor sich her zu treiben, sowie die ihn rings umgebenden ruhenden Luftmassen mehr und mehr in seine Bewegung hineinzuziehen.

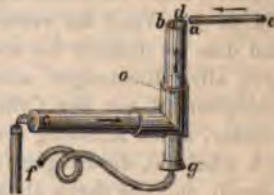
Dabei wächst verhältnissmässig der Querschnitt des Strahls, freilich nicht ohne allmälige Abnahme seiner Geschwindigkeit. In sehr anschaulicher Weise zeigt dieses Verhalten der ausfliessende Dampfstrahl, indem durch den abkühlenden Einfluss der mit in die Bewegung gezogenen kälteren Luft ein Theil des Dampfes in Form von Wassertropfchen ausgeschieden und so die Gestalt des Strahls zur Sichtbarkeit gebracht wird. Von der saugenden Kraft eines Luft- oder Dampfstrahls hat man, wie bekannt, in der Technik schon verschiedene zum Theil wichtige Anwendungen gemacht. Es mag *agc* (Fig. 66)

Fig. 65.



ein ziemlich weites, rechtwinklig gebogenes, offenes Glasrohr von etwa 25 Millimeter Durchmesser vorstellen, dessen einer Schenkel *ag* senkrecht aufwärts steht, während der andere wagrechte Schenkel *gc* gegen die Flamme einer Stearinkerze so gerichtet ist, dass letztere die Oeffnung *c* des Rohrs eben bespült. An der Biegung bei *g* befindet sich eine mittelst eines Korks verschliessbare Oeffnung, durch welche ein Glasrohr *fo* von geringer Dicke eindringt, dessen obere vor der Glasbläserlampe etwas verengte Oeffnung *o* in der Mitte des weiteren Rohrs, etwas oberhalb des wagrechten Schenkels, mündet. Wird durch den Canal *fo* Dampf oder Luft eingetrieben, so zeigt sich alsbald ein starkes Einsaugen der Flamme bei *c*, ganz in Uebereinstimmung mit den vorhergegangenen Erläuterungen. Die Anwendung ähnlicher Vorrichtungen als Förderungsmittel des Zugs ist bekannt. Nun ist es einleuchtend, dass der durch die Wand des äusseren Rohrs begrenzte Raum um die Oeffnung *o* herum keinen andern Zweck hat, als die Saug- oder Zugkraft gegen die Flamme zu leiten. Der eigentliche Sitz dieser Kraft befindet sich bei *o* und in geringer Entfernung darüber. Wenn man die Glaswand, welche die Mündung *o* des Luft- oder Dampfstrahls umgiebt, wegnähme, der Erfolg würde kein anderer

Fig. 66.





sein können, als dass die Saugkraft sich jetzt gegen die Luftmassen der unmittelbaren Umgebung richten müsste. Dies berücksichtigend, halte man ein an beiden Enden offenes Glasrohr *ed* von ungefähr 8 Millimeter Weite wagrecht gegen die obere Oeffnung des Rohrs *agc* (Fig. 66), so dass die Mündung *d* des ersteren über dem Rande *a* des letzteren und von diesem nur wenig entfernt steht, und sende einen Luftstrom durch das Rohr *ed*. Man wird sogleich wahrnehmen, dass die Flamme von der Oeffnung *c* angezogen wird. Der an der oberen Oeffnung *a* vorübergehende Luftstrom wirkte also saugend auf die ruhende Luft im Rohr. Diese Saugkraft ist jedoch nur von geringer Stärke und das Gelingen des Versuchs erheischt, dass das Blasrohr sich von *e* nach *d* hin nicht senke, weil sonst ein Eindringen der Luft in das Rohr und folglich ein Abstoßen der Flamme bewirkt wird. Auch darf aus demselben Grunde der *a* gegenüberliegende Rand des weiten Rohrs nicht höher stehen, während dagegen eine auch nur geringe Senkung desselben (des Randes *b*) die Zugkraft bedeutend vermehrt. Hält man das Rohr *ed* etwas tiefer, so wie Fig. 67 andeutet, und richtet seine Mündung *d* aus 3—4 Zoll Abstand oder auch aus grösserer Entfernung gegen den aufrechtstehenden Theil des weiteren Rohrs, so dass ein Theil des Luftstroms an der Wand des letzteren anstossen muss, so wird die Flamme mit grosser Energie, mit weit grösserer Kraft als vorher eingesogen. Es ist leicht zu erkennen, dass die an der Wand des weiteren Rohrs anstossende Luft sich verdichtet und dass sie dadurch die nöthige Spannkraft gewinnt, um sich radial nach allen Richtungen auszubreiten. Ein Theil davon erhebt sich, gleichlaufend mit der Cylinderachse des Rohrs, und dieser ist es, welcher, an der Mündung *a* vorübergehend oder vielmehr über dieselbe sich erhebend, die Saugkraft in so auffallender Weise verstärkt. Der Anprall und das davon abhängige Aufsteigen der Luft an der Aussenfläche des Rohrs zeigte sich als ein so wirksamer Schutz gegen das Eindringen in die Ausmündung *ab* (Fig. 67), dass ein selbst bis zu

Fig. 67.



15° abwärts geneigter Luftstrom, sobald derselbe gegen die Kante *a* aus hinreichender (30—35 Centim.) Entfernung gerichtet worden war, um sich vor der Ankunft am Rohr ausbreiten und theilweise an der Röhrenwand anstossen zu können, das Einsaugen der Flamme gestattete. In noch ausgedehnterem Grade wurde der nachtheilige Einfluss eines abwärts geneigten Luftstroms verhütet, ja letzterer sogar gezwungen, saugend zu wirken, nachdem man die Ausmündung *ab* (Fig. 68) des Rohrs mit einer Platte überdeckt hatte, welche den Rand desselben ringsum überragte. Wenn man die Mündung *ab* des weiteren Rohrs unmittelbar aus einer ebenen Fläche (Fig. 68) hervor-

treten lässt, über welche der Luftstrom hinstreifen muss, um zu der Oeffnung *ab* gelangen zu können, so bemerkt man, dass die Flamme abgestossen wird. In der That werden diejenigen Theile des Luftstroms, welche mit der Fläche in Berührung kommen, durch Reibung in ihrer Bewegung verzögert und zugleich verdichtet, ähnlich wie beim Anstosse gegen einen Widerstand. So gelangt Luft, deren Dichtigkeit diejenige ihrer Umgebung überwiegt, zum Rand der Oeffnung

Fig. 68.



Fig. 69.



und vermag in Folge des Uebergewichts ihrer Spannkraft einzudringen. Diese Wirkung vermindert sich, sowie sich der Rand der Oeffnung über die Fläche erhebt, und geht bald in die entgegengesetzte über, d. h. schon bei mässiger Hervorragung des Randes der Oeffnung wird die Flamme eingesogen. Die Anwendung dieser Erfahrungssätze, zur Beurtheilung und Erklärung der Einwirkung des Windes auf die Rauchröhren, ist sehr nahe liegend. Auf die Zugkraft hoher, freistehender Schornsteine wirkt der Wind begünstigend, in welcher Richtung derselbe auch wehen mag. Sie werden, wie aus Erfahrung bekannt ist, bei bewegter Luft selbst dann ziehen, wenn die Temperatur der inneren Luftmasse diejenige der äusseren nicht übertrifft. Die Ursache dieser letzteren Zugkraft ist das Anstossen und in Folge davon das Aufsteigen des Windes an der Wand des Schornsteins. Ueberall, wo es wünschenswerth erscheinen sollte, von dieser Kraft, welche die Natur fast zu jeder Zeit und freiwillig bietet, den grösstmöglichen Nutzen zu ziehen, würde man Sorge zu tragen haben, dass der Kranz am oberen Ende des Rohrs nach oben abgerundet ist und nur wenig über die Fläche der Seitenwand hervortritt. Niedrige Schornsteine sind unvernünftig, eine starke Zugkraft hervorzubringen. Befinden sie sich in der Nähe höherer Gebäude, Mauern oder anderer ihre Mündung beherrschende Gegenstände, zudem vielleicht zwischen diesen Gegenständen und der herrschenden Windesrichtung, so ist Gefahr vorhanden, dass der Rauch durch Windstösse, wenn dieselben abwärts gerichtet sind, zuweilen zurückgedrängt werde. Durch Ueberdeckung der Ausmündung, in der Art jedoch, dass der Rauch unter der Deckplatte nach allen Richtungen frei ausströmen kann, dürfte jene Gefahr sehr vermindert, wenn nicht derselben ganz vorgebeugt werden. Niedrige und überhaupt solche Schornsteine, deren Saugkraft allzu sehr angestrengt und fast schon bis zur äussersten Grenze erschöpft ist, sind auch dann der Gefahr ausgesetzt, unter dem Drucke des Windes zu rauchen, wenn sie aus der Fläche eines Daches nur



wenig hervortreten. Kann dagegen der Wind an dem obern Ende eines Rauchrohrs frei vorüberziehen, ist zumal die Mündung desselben in passender Weise überdeckt, so lässt sich von dem Einflusse des äusseren Luftstroms im Allgemeinen nur eine Verstärkung des Zuges erwarten. Selbst eine geringe abwärts gerichtete Neigung des Windes wird ohne Nachtheil bleiben, weil dieser durch die Wirkung des an der Schornsteinwand anstossenden und dann aufwärts gehenden Luftstroms aufgehoben wird. Es ist aus diesen Gründen immer rathsam, die Schornsteine der Wohngebäude über dem Dache so weit zu erheben, dass ihre Mündungen die First überragen. Insbesondere gilt dies auch für Abtrittsrohren, wo diese über Dach geleitet werden. Die zahlreichen sonstigen Vorrichtungen, die empfohlen werden, um den nachtheiligen Folgen des Windes an den Ausmündungen der Schornsteine zu begegnen, sind zu verwerfen, weil sie auf die irrige Annahme gegründet sind, dass der Wind principiell ein Hemmniss des Zuges sei, ihren Zweck entweder ganz verfehlen oder demselben doch nur unvollkommen entsprechen.

F. Grashof<sup>1)</sup> beschäftigt sich mit der Theorie der Zugerzeugung durch die Schornsteine.

An frühere Mittheilungen von C. Schinz<sup>2)</sup> und Ed. Becquerel<sup>3)</sup> über Pyrometrie, knüpft C. Schinz<sup>4)</sup> weitere Notizen über thermoelektrische Pyrometrie. Er verbreitet sich ferner<sup>5)</sup> über die Transmission der Ofenwände.

### Zündrequisiten.

Gaillard<sup>6)</sup> macht den Vorschlag, die Zündhölzchen, nachdem sie mit der Zündmasse überzogen sind, in *schmelzenden Schwefel* (!?) zu tauchen. Da der Schwefel im Wasser unlöslich sei und nicht bei unter 110° C. schmelze, so würde er die schädliche Einwirkung des Phosphors verhindern, wenn Zündhölzchen in Speisen fallen, und durch die grössere Reibung, welche das Entzünden fordert, gegen zufällige Entzündung grösseren Schutz bieten.

1) F. Grashof, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure X 1866 p. 431; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1866 p. 396.

2) Dingl. Journ. CLXIII p. 321.

3) Jahresbericht. 1862 p. 720.

4) C. Schinz, Dingl. Journ. CLXXVII p. 85; Journ. für Gasbeleuchtung 1866 p. 222, 258, 295.

5) Dingl. Journ. CLXXXII p. 101.

6) Gaillard, Chemic. News 1866 No. 335 p. 216; Monit. scientif. 1866 p. 439; Bullet. de la société chim. 1866 Oct. p. 346; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 208; Polyt. Centralbl. 1866 p. 1086.

Im Anschluss an die Notiz im vorigen Jahresberichte<sup>1)</sup> über die giftfreien Zündhölzer von Forster und Wawra, hebt B. Forster<sup>2)</sup> in einem längeren Aufsätze die werthvollen Eigenschaften seines Produktes und besonders den Umstand hervor, dass es ihm gelungen sei, auf einfache Weise die explodirenden Eigenschaften des chlorsauren Kalis in der Zündmasse zu beseitigen.

C. Thiel<sup>3)</sup> schildert die Verdienste des am 27. März 1866 im Alter von 69 Jahren in Darmstadt verstorbenen Professors Friedrich Moldenhauer<sup>4)</sup> um die Entwicklung der Zündholzindustrie in Hessen, namentlich in der Provinz Starkenburg, wo gegenwärtig 12—14 grössere und mehrere kleine Zündholzfabriken im Betriebe sind. Im Jahre 1832 kamen die ersten Streichhölzer mit phosphorhaltiger blaugefärbter Zündmasse von Ludwigsburg oder Stuttgart nach Darmstadt. Sie stammten von dem im Jahre 1857 zu Ludwigsburg verstorbenen Kammerer<sup>5)</sup> und wurden von dem Zinngiesser Krätzing zu 6 Kreuzer per Schachtel (mit 50—60 Hölzchen) verkauft. Moldenhauer, welcher damals in der chemischen Fabrik von E. Merck beschäftigt war, wurde durch sie zu Versuchen zur Herstellung einer phosphorhaltigen Zündmasse veranlasst und bald hatte er eine brauchbare Vorschrift zu einer solchen ermittelt. Im Wesentlichen enthält dieselbe Phosphor, chlorsaures Kali und Gummi. Er veranlasste den Bleiweissfabrikanten Link, Zündhölzchen mit seiner Zündmasse herzustellen. Ausser den gewöhnlichen fabricirte letzterer auch bereits feinere Waare, besonders Wachskerzen mit lackirter Zündmasse und Streichzündler, und erzielte rasch einen grossen Absatz zu hohen Preisen. Er verkaufte Anfangs 1833/34 das Tausend Schachteln zu circa 80 fl., während der Phosphor 11 fl. und das chlorsaure Kali 3—4 fl. per Pfund kosteten. Die Idee, Phosphor zur Zündmasse zu verwenden, ist bekanntlich sehr alt und nach Moldenhauer's Mittheilungen kamen schon Anfangs dieses Jahrhunderts<sup>6)</sup> solche Streichhölzer vor. Das chlorsaure Kali bedingte ein explosionsartiges Abbrennen und es führte dieser Uebelstand Ausgangs der dreissiger Jahre zur allmäligen Ersetzung desselben durch Salpeter und andere sauerstoffreiche Ver-

1) Jahresbericht 1865 p. 777.

2) B. Forster, Zeitschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 p. 276; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 299.

3) C. Thiel, Gewerbebl. für das Grossherzogth. Hessen 1866 No. 16 p. 121—124.

4) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 510 (Moldenhauer wurde geboren den 25. Januar 1797 zu Gernrode am Harz).

5) Jahresbericht 1858 p. 647.

6) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 778.



bindungen. Die damals gebräuchlichen Zündmassen besaßen zudem keine grosse Haltbarkeit, indem sie durch die entstandene Phosphorsäure hygroskopisch und bei längerer Aufbewahrung feucht wurden und dadurch beim Gebrauch leicht versagten. Vielfach suchte man durch einen Firnissüberzug abzuheilen, aber derselbe beseitigte diesen Uebelstand nicht vollständig und vertheuerte auch die Zündhölzchen. Moldenhauer setzte zu dem Ende (wie früher schon Derépas, d. Red.) gebrannte Magnesia der Zündmasse zu und später die viel wohlfeilere Kreide und erhöhte dadurch wesentlich die Haltbarkeit und Zuverlässigkeit. März 1839 gründete er im Verein mit Mechanikus Anton und Färber Bloch eine Fabrik zu Darmstadt, die 1846 nach Aschbach bei Wald-Michelbach verlegt wurde. Bald nach Errichtung dieses Etablissements, Ende 1839 oder Anfang 1840, ersetzte Moldenhauer das seither gebräuchliche Gummi durch Leim und trug so wesentlich zur Herstellung einer wohlfeileren Zündmasse bei. Dieselbe bestand damals aus 1 Th. Phosphor, 2 Th. Leim, 2 Th. Salpeter,  $\frac{1}{2}$  Th. Schwefelantimon, etwas gebrannte Magnesia und Eisenoxyd; sie trug ohne Zweifel wesentlich zu dem guten Rufe und dem sich rasch mehrenden Absatz dieses Etablissements bei. Alle weiteren Verbesserungen wurden von Moldenhauer, der 11 Jahre lang die Leitung der genannten Fabrik besorgte, ebenfalls eingeführt, wenn sie wirkliche Fortschritte dieses Industriezweiges waren. Der Zündmasse mit amorphem Phosphor, den Antiphosphorfeuerzeugen u. s. w. stellte er kein günstiges Prognostikon (!) und bis jetzt haben dieselben auch keine allgemeine Verbreitung gefunden oder sind gar nur vorübergehend in Gebrauch gekommen.

An der Ausbildung des mechanischen Theils der Zündholzindustrie war Anton in Darmstadt betheiligt. Derselbe lieferte eine Maschine zum Spalten der Hölzchen, welche die Anfangs gebräuchliche einfache Vorrichtung, nach Art der in den bekannten Zuckerkästchen befindlichen, wegen grösserer Leistungsfähigkeit verdrängte. Im Wesentlichen bestand dieselbe in einer hobelartigen Vorrichtung mit 15 verticalen und einem horizontalen Messer. Diese in einem Schlitten sich bewegende Vorrichtung nahm die Hölzchen von dem in einem Rahmen befestigten Holzstück von unten weg. Sie lieferte viereckige Hölzchen und hatte den Uebelstand, dass die Hölzchen leicht brüchig anfielen und deshalb sich viel Ausschuss ergab. 1838 construirte er deshalb einen Handhobel mit 2—3 runden Oeffnungen (Cylindern), einer schmalen eisernen Bahn und Anschlag. Der Handhobel von Stephan Romer mit 6—8 Cylindern und breiter Bahn ist, wie er versichert, ihm erst später bekannt geworden. Der letztere soll sich nur für weiches glattes Holz eignen, während der Anton'sche Hobel die Verwendung von härterem, rauherem Holz möglich machte und wesentlich

zur Ersetzung des Espenholzes durch Tannenholz beitrug. Die Einführung dieses Anton'schen Hobels führte zu einer Theilung der Arbeit, indem die Anfertigung der sogenannten Bauernhölzer sich zu einem selbständigen Erwerbszweig, namentlich im Odenwalde, entwickelte und die Fabriken vielfach diese Bauernhölzer (von vier Streichholzlängen) bezogen. Bei der zunehmenden Concurrenz zeigte sich bald das Bedürfniss nach grösserer Wohlfeilheit in der Herstellung der Hölzchen und man kam auf die Schneidemaschinen. Im Jahre 1846 construirte Anton eine derartige Maschine, welche in vielen Fabriken Eingang gefunden hat und sich durch einfache Construction und grosse Leistungsfähigkeit empfiehlt. Der Preis der Hölzchen wurde durch diese Maschinen sehr bedeutend ermässigt und den Bauernhölzern starke Concurrenz gemacht. Der Arbeitslohn von 100,000 Hölzchen, mit dem Handhobel hergestellt, betrug 36 kr., während sich die Herstellungskosten desselben Quantums, incl. Holz, nur auf 18 — 20 kr. bei Anwendung der Schneidemaschine belaufen.

— Das Massiren der Hölzchen (das Auftragen der Zündmasse) geschah früher in der Weise, dass jedes einzelne Hölzchen für sich in die in einem kleinen Gefässe befindliche Zündmasse (die bei Anwendung von Leim durch ein kleines Wasserbad erwärmt werden musste) eingetaucht und dann in Sand gesteckt wurde. Es war dies gewiss für die späteren Operationen des Trocknens und Einfüllens in die Schachteln nicht förderlich, sowie auch die Arbeiter sämmtlich den Phosphordämpfen in hohem Grade ausgesetzt waren. 1840 wurden durch Anton die bekannten Rähmchen eingeführt und dadurch der Betrieb einfacher, bequemer. Die Hölzchen wurden dann „eingelesen“, dann in einem gesonderten Local mit Schwefel versehen, massirt und dann getrocknet. Ein solches Rähmchen fasste anfänglich 1000 Stück Hölzchen. Man konnte nun ein besonderes Massirlocal herrichten, mehr wie seither der Feuergefährlichkeit und der nachtheiligen Einwirkung der Phosphordämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter Rechnung tragen, auch war dadurch das Trocknen und Einfüllen in die Schachteln bedeutend vereinfacht. Mit Beginn der sechziger Jahre kamen die Einlesemaschinen in Gebrauch und Anton hat dieselben zu verbessern gesucht. Fortwährende Aufträge zur Anfertigung solcher Maschinen beweisen, dass auch hier seine Bemühungen von Erfolg begleitet waren.



## Register.

---

- Aepfeltrestertheer 555.  
Aetzen des Glases 320.  
" " Kupfers 73.  
" " Zinkes 87.  
Aetzkali 216.  
Aetznatron 225.  
Alaun 252.  
Alaun und Kochsalz 256, 617.  
Alaungerberei 616.  
Alaunprobe 257.  
Albumin 597.  
Albuminsurrogat 597.  
Alizarin 584.  
Alkohol 466.  
Alkoholgährung 410.  
Alkoholometrie 473.  
Aluminate 252.  
Aluminium 13.  
Aluminiumcalcium 14.  
Aluminiumlegirungen 13.  
Aluminiummagnesium 13.  
Amalgamation 64, 97.  
Ameisenäther 288.  
Ameisensäure 287.  
Ammoniak 202.  
Ammoniakgasmaschine 206.  
Ammoniaksalze 203, 404.  
Anilin 533.  
Anilinblau 552, 580.  
Anilinbraun 558.  
Anilinfarben 533.  
Anilinfärberei 578.  
Anilingelb 555.  
Anilingrün 582.  
Anilingrau 568.  
Anilineliteratur 583.  
Anilinorange 556.  
Anilinprüfung 577.  
Anilinprocesse 582.  
Anilinpurpur 553.  
Anilinroth 542.  
Anilinschwarz 559, 563, 579.  
Anilintinte 603.  
Anilinviolett 551.  
Antimon 91.  
Aräometer 473.  
Arsen neben Fuchsin 541.  
Arsensäure 114.  
Arsensaures Natron 545.  
Asparagin in Gerstenkeimen 431  
" " Rüben 383.  
Asparaginsäure 383.  
Augendre's Pulver 240.  
Auslaugen der Rohsoda 150.  
Aventuringlas 309.  
Azulen 306.  
Backöfen 375.  
Bamihl'sche Mehlprobe 379.  
Baryt 251, 478.  
Barytindustrie 202, 251.  
Barytsalpeter 233.  
Baumwolle 530.  
Bauxit 252.  
Beleuchtung 652.  
Benzol als Gährungsverhinderer 4  
Berlinerblau 245, 404.  
Bessemern 40.  
Bessemern für Kupfer 70.

- emerstahl 40.  
 427.  
 gefrorenes 459.  
 calculation 462.  
 stein 447, 448.  
 würze 437.  
 rmandelöl 307.  
 en im Gussstahl 56.  
 habfülle 35.  
 89.  
 apparate 600.  
 then 601.  
 then von Palmöl 659.  
 then von Papierzeug 193.  
 then von Wachs 663.  
 ütten 90.  
 fen 89.  
 rpräparate 268.  
 reiss 268, 269.  
 lbumin 594.  
 augensalz 243.  
 bier 452.  
 x 205, 247, 594.  
 natrocalcit 248, 251.  
 äure 249.  
 ntwein 446.  
 nkohle 718.  
 aettes 333.  
 i 179.  
 gewinnung 179.  
 ze, antike 80.  
     keltische 80.  
 ziren 33, 35.  
 373.  
 vergiftung 375.  
 umsulfuret 159, 163, 169.  
 riferes 739.  
 dol 492.  
 olsäure 710.  
 allit 210, 219.  
 ent 353.  
 entstahl 61.  
 ie 550.  
 mensäure 285.  
 näleon 523.  
 nische Industrie 104.  
 „ Präparate 202, 284.  
 salpeter 228.  
 r 174.  
 rbarium 202, 252.  
 rkalium 210.  
 rmagnesia 179, 602.  
 rrückstände 178.  
 wasserstoffsäure 126, 175, 227.  
 Chromaventurin 309.  
 Chrompräparate 273, 592.  
 Chromsaures Kupferoxyd 271.  
 Chronograph 237.  
 Chrysanilin 546.  
 Chrysogen 556.  
 Condensation der Salzsäure 175.  
 Conditioniren des Rüböls 495.  
 Condyl's Liquid 526.  
 Conversionssalpeter 223, 225, 227.  
 Copalfirniss 637.  
 Cyanbildung im Hohofen 25.  
 Cyankalium 244.  
 Cyannatrium in der Rohsoda 150.  
 Daelen's Feuerung 32.  
 Dammarfirniss 637.  
 Dampfkupolofen 31.  
 Davy's Lampe 693.  
 Desinfection 522, 527.  
 Destillirapparate 467.  
 Dialyse der Luft 194.  
 „ „ Rübe 377.  
 Diffusion 377.  
 Dinasteine 337.  
 Eigelb 618.  
 Eisapparate 129.  
 Eisen 15.  
 Eisenbeize 261, 589.  
 Eisenblech 35.  
 Eisenerze 15.  
 Eisengewinnung 15.  
 Eisengiesserei 33.  
 Eisenmonosulfuret 170.  
 Eisenoxyd, salpetersaures 114.  
 Eisenpräparate 261.  
 Eisenvitriol 262.  
 Eiserzeugung 523.  
 Eismaschinen 523.  
 Email 33, 341.  
 Emailfarben 342.  
 Emailirtes Eisen 33.  
 Enlevagendruck 582.  
 Entkalken 408.  
 Erdöl 663.  
 Erdwachs 664.  
 Essig 477.  
 Essigbereitung 477.  
 Explosive Massen 236, 238.  
 Extincteur 242.  
 Extract. carnis 482.  
 Fabrikindustrie, chemische 104.  
 Färberei 533.  
 Färbung des Glases 318.  
 Farbstoffe 533.



- Fäulniss 483.  
 Feinen des Eisens 23.  
 Fette Säuren 653.  
 Fettwachs 660.  
 Feuerlöschapparat 242.  
 Feuerwerkerei 237.  
 Feuerungen 727.  
 Filterpressen 386.  
 Firniss 637.  
 Flachs 529.  
 Fleisch 481.  
 Fleischconservation 481.  
 Fleischextract 482.  
 Flintglasfabrikation 215.  
 Flusssäure 127, 131.  
 Fluornatrium 131.  
 Formerei 33.  
 Frischprocess 39.  
 Fruchtäther 305.  
 Fruchtessenzen 305.  
 Fuchsin 542.  
 Gährgefässe 443.  
 Gährung 410.  
 Gale's Pulver 238.  
 Galvanoplastik 84.  
 Galvanotechnik 83.  
 Garancin 584.  
 Gasbeleuchtung 697.  
 Gasbrenner 706.  
 Gasleitung 706.  
 Gasofen 318.  
 Gasglasschmelzofen 318.  
 Gelatine 646.  
 Gelbbeeren 588.  
 Gemälde 645.  
 Gerberei 608.  
 Gerbsäurebestimmung 608, 611, 613.  
 Gerstenhöfer's Ofen 70, 108.  
 Gerstenkeime 427.  
 Getreidedarre 371.  
 Giesserei 21, 33.  
 Glacéhandschuhleder 616.  
 Glanzgold 344.  
 Glas 309.  
 Glasätzen 320.  
 Glasdecoration 321.  
 Glasfabrikation 309.  
 Glasofen 311.  
 Glasschmelzofen 311.  
 Glasur 335.  
 Glasversilberung 321.  
 Glaubersalz 133, 174.  
 Glonoin 297.  
 Glühspan 21.  
 Glycerin 297.  
 Glycerinleim 646.  
 Glycerinseife 300.  
 Glycose 399, 400.  
 Gold 65.  
 Goldamalgamirung 66, 96, 97.  
 Goldprüfung 66.  
 Graphit 200.  
 Graphittiegel 337.  
 Griechisches Feuer 237.  
 Gummi, arab. 599.  
 Gussstahl 46, 49, 54.  
 Guttapercha 648.  
 Gyps 346.  
 Gypscement 353.  
 Hallogenin 515.  
 Haloxylin 235.  
 Harnsäure 290.  
 Härten von Gusseisen 33.  
 Hartloth 81.  
 Hefe 410, 417.  
 Heisswasserheizung 375.  
 Heizung 712.  
 Hohofen 22, 37.  
 Hohofenschlacken 20.  
 Holzaufbewahrung 650.  
 Holzessig 477, 480.  
 Holzgas 701.  
 Holzpapier 604.  
 Holzconservation 650.  
 Hopfen 437.  
 Hydraulischer Kalk 354.  
 Hydrocyan-Anilin 575.  
 Hydropyrogenofen 67.  
 Hygiene 522.  
 Indium 10.  
 Indig 587.  
 Indigküpe 587, 590.  
 Isatin 588.  
 Jaune Mandarine 556.  
 Jod 181.  
 Jodäthyl 292.  
 Jodgewinnung 181.  
 Jodkalium 181.  
 Jodsilber 277.  
 Käse 484.  
 Kalbkid 616.  
 Kainit 218.  
 Kali 216.  
 „ kohlen-saures 215.  
 Kalisalze 210.  
 Kalkofen 385.

- sulfat 346.  
 superphosphat 187.  
 tiegel 337.  
 ziegel 336.  
 offeln 371.  
 offelspiritus 468.  
 schuk 648.  
 181.  
 mik 325.  
 en 689.  
 elstein 497, 515.  
 elsteinapparat 504, 514.  
 647.  
 er 597.  
 lquecksilber 241.  
 lsilber 241.  
 maschine 373.  
 chenkohle 403.  
 alt 67.  
     im Eisen 20.  
 altfarben 274.  
 isalz 206.  
 lenlicht 696.  
 lensäure 191, 385.  
 lenziegel 333.  
 op 584.  
 osotgas 697.  
 lapparat 468.  
 lgeläger 442.  
 kothsurrogate 593.  
 fer 67.  
 ferkies 113.  
 ferlegirungen 74.  
 ferpräparate 271.  
 fervitriol 272.  
 ofofen 27.  
 kbereitung 637.  
 ermetall 81.  
 open 690.  
 er 616.  
 irungen 74.  
 n 646.  
 ölfrniss 640.  
 chtstoffe 652.  
 ig's Suppe 483.  
 ratur 102, 103, 201, 307, 308,  
     370, 402, 426, 486, 497, 599,  
     607, 726.  
 in 597.  
 nesia, unterchlorigsäure 602.  
 nesiacement 354.  
 nesiatiegel 59, 336.  
 nesium 1, 6.  
 agner, Jahresber. XII.
- Magnesiumlampe 696.  
 Magnesiumlegirungen 9.  
 Magnesiumlicht 3.  
 Magnesiumprüfung 9.  
 Maischmaschinen 461, 468.  
 Malagawein 418.  
 Malzbereitung 459.  
 Mandaringelb 556.  
 Mandelöl 495.  
 Manganate 263.  
 Manganchlorür 179.  
 Manganpräparate 263, 523.  
 Mangansuperoxyd 179.  
 Meerwasser, todtes 181.  
     "    Einwirkung auf Legi-  
         rungen 76, 79.  
 Mehl 371.  
 Mennige 270.  
 Messing 78.  
 Metallgiesserei 33.  
 Metallpulver 94.  
 Milch 485.  
 Milchconservation 486.  
 Milchprüfung 486.  
 Mineralwasser 516.  
 Mirbanöl 307.  
 Morindon 588.  
 Most 422.  
 Mörtel 354, 357.  
 Mühlwasser 371.  
 Muntzmetall 78.  
 Nahrung der Weissgerber 622.  
 Nahrungsstoffe 371.  
 Naphthalin 570.  
 Naphthylfarben 568.  
 Natriumamalgamation 66, 96.  
 Natron, arsensaures 545, 593, 597.  
     "    kohlensaures 125.  
     "    phosphorsaures 186.  
     "    übermangansaures 263.  
     "    unterschwefligsaures 108.  
 Navassaguano 190.  
 Nickel 67.  
     "    im Eisen 20.  
 Nitrate 224.  
 Nitrite 232.  
 Nitroglycerin 297.  
 Nitroleum 297.  
 Obstmost 423.  
 Obstwein 423.  
 Ofen 734.  
 Oelausbeute 496.  
 Oele, ätherische 306.



- Oele, fette 486.  
 Oelgewinnung mit Canadol 492.  
     "       " Petroleum 493.  
     "       " Schwefelkohlen-  
         stoff 487.  
 Oelprüfung 495.  
 Oelraffinieren 493.  
 Oelsäure 653.  
 Organische Präparate 285.  
 Osmose 377.  
 Ostseewasser 206.  
 Palmitinsäure 655.  
 Palmöl 659.  
 Papier 604.  
 Papierzeugbleichen 193.  
 Paraffin 385.  
 Paraffinkerzen 689.  
 Paraf's Schwarz 562.  
 Parfümerie 305.  
 Pattinsoniren 62.  
 Petroleum 663, 727.  
 Petroleumgas 699.  
 Petroleumlampe 691.  
 Pharaoschlangen 236.  
 Phenylbraun 558.  
 Phenylsäure 571.  
 Phosphor 183.  
     " im Eisen 19.  
 Phosphorfeuerzeug 746.  
 Phosphorit 190.  
 Phosphorkupfer 73.  
 Phosphorsäure 185.  
 Phosphorsaures Natron 186.  
 Pfannenamalgamation 64.  
 Photometrie 710.  
 Piericometer 574.  
 Pikrinsäure 574.  
 Pikromerit 219.  
 Platin 92.  
 Platinspiegel 321.  
 Polarisation 395.  
 Portlandcement 353.  
 Potasche 215.  
     " aus Carnallit 210, 217.  
     "       " Wollschweiss 228.  
 Potascheprüfung 219.  
 Puddeln 38.  
 Puddelstahl 38.  
 Pulque 428.  
 Puzzuolanerde 354.  
 Pyrometrie 746.  
 Pyroxylin 294.  
 Quarzziegel 337.  
 Quecksilber 94.  
     " festes 101.  
 Quecksilberpräparate 276.  
 Rachtteofen für Blei 89.  
     "       " Kupfer 70.  
 Rauchfrage 736.  
 Rauchverzehrende Feuerungen 734.  
 Regenerativprincip 23, 32, 734.  
 Regenkammer 107.  
 Rhigolen 671.  
 Roheisen 15.  
 Rohsoda 166.  
 Rohsodalauge 131.  
 Romancement 353.  
 Rosettenkupfer 71.  
 Rosanilin 576.  
 Rosatoluidin 576.  
 Rosolsäure 571.  
 Rostbeize 261, 589.  
 Rosten von Kupferkies 113.  
 Röstofen 108.  
 Rouille 261, 589.  
 Rübensaft 377, 380, 382.  
 Rübenzucker 376.  
 Rüböl 494, 645.  
 Saccharimetrie 393.  
 Salinenwesen 206.  
 Salmiak 202.  
 Salpeter 222.  
 Salpeterkrystalle 228.  
 Salpetermutterlauge 229.  
 Salpetersäure 171.  
 Salpeterstatistik 230.  
 Salpetrigsaur. Ammoniak 233.  
     " Kali 232.  
 Salz 206.  
 Salzmonopol 207.  
 Salzsäure 126, 133, 174, 227.  
 Sauerstoff durch Dialyse 194.  
     " aus Chlorkalk 194.  
     "       " Kobaltarten 196.  
     "       " Kupferoxychlorid 1  
     "       " Chlor u. Wasserda  
         199.  
 Schiessbaumwolle 294.  
 Schiesspapier 296.  
 Schiesspulver 233.  
 Schlacken 20.  
 Schmelzfarben 342.  
 Schmelztiegel 336.  
 Schmieröl 645.  
 Schnellgerberei 633.  
 Schüttofen 108.

- arzfärben von Messing 83.  
   "       "   Seide 589.  
   "       "   Zink 88.  
 arzkupfer 71.  
 asfel 104.  
 asfelblumen 106.  
 asfelcalcium 159.  
 asfelcyanammon 245.  
 asfelcyankalium 245.  
 asfelkohlenstoff 124.  
 asfelsäure 114.  
 asfelsäurebildung 114.  
 asfelsäureconcentration 114.  
 asfelsäurelaugerei 71.  
 asstige Säure 106.  
   532, 588.  
 asraupe 533.  
   299.  
 atorhohofen 22.  
 asns' Ofen 311, 318.  
 ascheitslampe 693.  
   62.  
 asbestimmung 283.  
 aspräparate 277.  
 asspiegel 321.  
 asum 16.  
 aus Glaubersalz 126.  
   "   Kochsalz 125.  
 asildungstheorie 136, 165.  
 asabrikation 125, 201.  
 asrückstand 164.  
 asalz 207.  
 asltiegel 337.  
 as 466.  
 asismessapparat 470.  
 asgöl 297.  
 asgipfler 234.  
 asen 37, 52.  
   37, 52.  
 as(Bessemerstahl) 40.  
 as(Gussstahl) 46.  
 asementation 61.  
 aszeugung 37, 46.  
   "       directe 37.  
 aschmelzofen 60.  
   373.  
 asurter Salzlager 206, 215.  
 asohle 717.  
 asalz 206.  
 asug 325.  
 asoffgehalt des Stahles 61.  
   133, 174.  
 asfen 134, 174.  
 asdrit 252.  
 Talg 652.  
 Terrassenofen 108.  
 Thallium 14.  
 Thalliumglas 310.  
 Theerfarben 533.  
 Tiegel 336.  
 Tinte 603.  
 Titan 92.  
 Thierkohle 403.  
 Thon 325.  
 Thonbrennöfen 325.  
 Thonerde aus Thon 253.  
   "       schwefelsäure 516.  
 Thonwaaren 325.  
 Tödten von Motten 125.  
 Toluidin 540.  
 Töpferofen 325.  
 Torf 713.  
 Torfverkohlung 715.  
 Traubensäure 425.  
 Traubenzucker 399, 400.  
 Treppenroste 735.  
 Uebermangansäure 263, 523, 601.  
 Urangelb 275.  
 Uranpräparate 274.  
 Vacuumpfannen 385.  
 Ventilation 528.  
 Vergolden 88.  
 Verkupfern 33, 35.  
 Verseifung 656, 658.  
 Versilbern 35, 88.  
 Vulcanisiren 650.  
 Wachs 660.  
 Wachsprüfung 661.  
 Wasser 497.  
 Wasseranalysen 497.  
 Wasserconservation 520.  
 Wasserheizung 737.  
 Wasserleitungsröhren 519.  
 Wasserofen 737.  
 Wasserstoffsperoxyd 199, 200.  
 Weil's Verkupferungsmethode 33, 35.  
 Wein 418.  
 Weinconservation 421, 422.  
 Weingeist 473.  
 Weinsäure 424.  
 Weinstein 424.  
 Weissblech 35.  
 Weissgerberei 616.  
 Weizenstärke 373.  
 Wocheinit 253.  
 Wolle 530.  
 Wollschweiss 228, 531.



„ galvan. 84.  
Zinkküpe 590.  
Zinkmagnesium 10.  
Zinkofen 84.  
**Zinkoxyd 264.**

Zuckertormen 389.  
Zuckerformenwaschmaschine  
Zuckergewinnung aus M  
Zuckerpressen 389.  
**Zündrequisiten 746.**





10

11

12

13











